

**ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT
VON Er-, Gd- UND Nd-DOTIERTER
CeO₂ -KERAMIK**

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von
Thomas Ivers-Tiffée

Erlangen 1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546208_0041

**ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT
VON Er-, Gd- UND Nd-DOTIERTER
CeO₂ -KERAMIK**

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von
Thomas Ivers-Tiffée

Erlangen 1984

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung : 6. November 1984

Tag der Promotion : 17. Dezember 1984

Dekan : Prof. Dipl. Ing. Vetter

Berichterstatter : Prof. Dr. Oel
Prof. Dr. Sockel

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Elektrische Leitfähigkeit in Oxiden mit Fluoritstruktur	3
2.1 Oxide mit Fluoritstruktur	5
2.2 Sauerstoffionenbeweglichkeit	7
2.3 Ladungsträgerkonzentration	11
2.3.1 Sauerstoffleerstellenkonzentration	11
2.3.2 Elektronische Leitfähigkeit	14
2.3.2.1 Elektronenleitung	14
2.3.2.2 Lochleitung	15
2.3.3 Überföhrungszahl und elektrolytischer Bereich	15
3. Leitfähigkeitsmessung an Keramik	18
3.1 Elektrodenreaktionen	19
3.2 Leitungsvorgänge im polykristallinen Elektrolyten	21
4. Experimentelles	23
4.1 Probenpräparation	24
4.1.1 Pulverherstellung	24
4.1.1.1 Ausgangssubstanzen	25
4.1.1.2 Gemeinsame Fällung	26
4.1.1.3 Mahlen	27
4.1.1.4 Calcination	27
4.1.2 Formgebung	28
4.1.3 Sintern	28
4.1.4 Probenvorbereitung für die Messung	29
4.2 Untersuchungsmethoden	30
4.2.1 Dichtemessung	30
4.2.2 Chemische Analyse	30
4.2.3 Röntgenanalysen	31
4.2.4 Teilchengrößenverteilung	33
4.2.5 Thermoanalyse	34
4.2.6 Korngrößen der Keramik	35

	Seite
4.3 Leitfähigkeitsmessungen unter kontrollierten Atmosphären und Temperaturen	36
4.3.1 Meßofen	37
4.3.2 Leitfähigkeitsmessung	38
4.3.3 Sauerstoffpartialdruckmessung	42
4.3.4 Einstellung und Berechnung des Sauerstoffpartialdrucks	42
5. Ergebnisse und Diskussion	47
5.1 Herstellung dotierter CeO_2 - Keramik	47
5.1.1 Herstellung dotierter Cer - Oxalate	47
5.1.1.1 Phasenbestand	47
5.1.1.2 Teilchengrößen und Morphologie	48
5.1.1.3 Thermische Umwandlung	51
5.1.2 Dotierte Cer - Oxid - Pulver	54
5.1.2.1 Phasenbestand	54
5.1.2.2 Kristallitgrößenverteilung	55
5.1.2.3 Teilchengrößen und Morphologie	56
5.1.2.4 Chemische Zusammensetzung	58
5.1.2.5 Röntgendiffraktion	62
5.1.3 Sinterverhalten	65
5.2 Elektrische Untersuchungen	68
5.2.1 Gleichgewichtseinstellung bei Leitfähigkeitsmessungen	68
5.2.1.1 Temperaturänderungen	68
5.2.1.2 Sauerstoffpartialdruckänderungen	69
5.2.2 Elektrische Leitfähigkeit dotierter und undotierter CeO_2 - Keramik	72
5.2.2.1 Einfluß der Dotierungen auf die elektronische Teilleitfähigkeit	76
5.2.2.2 Einfluß der Dotierungen auf die ionische Teilleitfähigkeit	78
5.3 Ausblick	86
6. Zusammenfassung	88
7. Anhang	90
8. Literaturverzeichnis	93
9. Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen	97

1. Einleitung

Wie in flüssigen Elektrolytlösungen wird in einigen Kristallen Anionen- oder Kationenleitfähigkeit beobachtet (1,2). Eine Gruppe dieser sogenannten Festkörperelektrolyte bilden die Metalloxide mit Fluoritstruktur (z.B. stabilisiertes ZrO_2 , CeO_2 , ThO_2 , UO_2 u.a.), bei denen sich Sauerstoffionen durch das Kristallgitter bewegen können. Für die technische Anwendung als pO_2 - Sonde (3,4) oder in Hochtemperatur - Brennstoffzellen (5) sind eine hohe Ionenleitfähigkeit und gute Beständigkeit in reduzierenden Atmosphären die wichtigsten Voraussetzungen. Die elektrischen Eigenschaften hängen dabei in starkem Maße vom Wirtssystem sowie Art und Konzentration der verwendeten Dotierungen ab (6).

Im Gegensatz zum weitverbreiteten ZrO_2 , das erst durch eine Dotierung in der Fluoritstruktur stabilisiert wird, kann an CeO_2 der Einfluß auch von sehr kleinen Dotierungskonzentrationen untersucht werden. Ein weiterer Unterschied ist die höhere Leitfähigkeit, die die Anwendung von CeO_2 vorteilhaft erscheinen läßt. In Atmosphären mit niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, denen Festelektrolyte im Betrieb ausgesetzt sein können, wird CeO_2 jedoch wesentlich leichter reduziert.

In den letzten Jahren ist dotiertem CeO_2 viel Aufmerksamkeit geschenkt worden (7,8). Im Vordergrund standen dabei grundlegende Untersuchungen über die Wechselwirkungen von Gitterdefekten in der Fluoritstruktur, die durch Dotierungen, meist Y_2O_3 und CaO , eingebracht wurden. Die höchsten Leitfähigkeiten werden mit 3-wertigen Dotierungselementen gefunden, deren Ionenradius r_i vergleichbar ist mit dem des Wirtskation. Der Einfluß des Dotierungselements und dessen Konzentration auf die Leitfähigkeit auch in reduzierenden Atmosphären und eine Abgrenzung zu dotiertem ZrO_2 ist Ziel dieser Arbeit.

Mit einem chemischen Verfahren werden Er-, Gd- und Nd-dotierte Oxidpulver hergestellt und die elektrischen Eigenschaften der daraus

hergestellten Keramiken verglichen. Da Mikrogefüge und chemische Zusammensetzung die elektrischen Eigenschaften beeinflussen, ist eine genaue Charakterisierung der Pulver und der Keramiken nötig. Mit einer Gleichstrom-Leitfähigkeitsmessung bei verschiedenen Sauerstoffatmosphären und erhöhten Temperaturen werden die ionischen und elektronischen Leitungsbereiche untersucht. Dabei wird besonders nach Möglichkeiten gesucht, den ionenleitenden Bereich, der für technische Anwendungen von besonderem Interesse ist, zu möglichst niedrigen Sauerstoffpartialdrücken hin auszuweiten.

2. Elektrische Leitfähigkeit in Oxiden mit Fluoritstruktur

Werden Oxide mit Fluoritstruktur mit niederwertigen Ionen dotiert, so entstehen zur Ladungskompensation Sauerstoffleerstellen im Kristall. In einem elektrischen Feld zeigen diese Festkörper ionische Leitfähigkeit, die auf der Bewegung der Sauerstoffionen durch das Gitter beruhen. Der Iontentransport hängt dabei von der Sprungwahrscheinlichkeit eines Sauerstoffions in eine benachbarte Leerstelle ab. Wie alle temperaturaktivierten Vorgänge kann diese Leitfähigkeit mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\sigma_i T = C_i \exp \left(-E_i/kT \right) \quad (1)$$

mit

E_i Aktivierungsenergie der Ionenleitung

K Boltzmann-Konstante

T absolute Temperatur

C_i Präexponentialfaktor

Bei vielen Ionenkristallen werden verschiedene Temperaturbereiche mit einheitlichem Leitungsvorgang beobachtet, wie in Abb. 1 schematisch dargestellt ist (9,10,11)

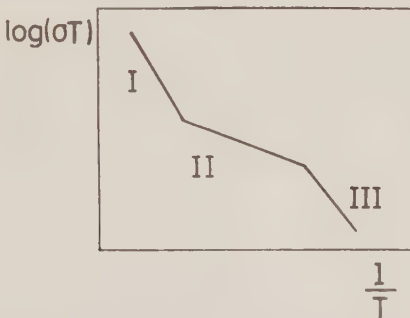


Abb. 1: Schematische T-Abhängigkeit der Ionenleitfähigkeit als Arrheniusplot

Folgende drei Bereiche lassen sich unterscheiden:

- I: Bei hohen Temperaturen herrscht Eigenleitung durch Bildung von intrinsischen Defekten vor. Bei CeO_2 sind dies FRENKEL - Defekte mit Bildungsenergien von ca. 2,5 eV (11,12), weshalb dieser Leitungsvorgang erst bei $T > 1500^\circ\text{C}$ beobachtet wird.
- II: Die extrinsische Leitfähigkeit wird durch die Bewegung einer konstanten Anzahl von geladenen Gitterdefekten (bei Sauerstoffionenleitern durch Sauerstoffleerstellen) verursacht, die durch Verunreinigungen oder Dotierungen eingebracht werden. Dotierungselement, Dotierungskonzentration und Art des Wirtssystem sind für die Aktivierungsenergie entscheidend.
- III: Bei tieferen Temperaturen wird die Konzentration an frei beweglichen Ladungsträgern (Sauerstoffleerstellen) durch die Bildung von assoziierten Defektpaaren (vgl. Kap. 2.2) erniedrigt. Für die Leitfähigkeit ergibt sich eine höhere Aktivierungsenergie (Abb. 1), die sich aus der Bildungsenergie der Defektpaare und der unter II beschriebenen Aktivierungsenergie der Ionenbewegung zusammensetzt.

Sind noch andere Ladungsträger (Elektronen, Defektelektronen) an der Gesamtleitfähigkeit beteiligt, so kann diese mit Gl. 2 aus der Beweglichkeit, Ladung und Konzentration aller Ladungsträger zusammengesetzt werden.

$$\sigma_{\text{gesamt}} = \sum_{j=1}^k n_j \mu_j (z_j e) \quad (2)$$

mit

- n Konzentration des Ladungsträgers
- μ Beweglichkeit des Ladungsträgers
- z Wertigkeit des Ladungsträgers
- e Elementarladung

In den folgenden Kapiteln wird gezeigt, wovon die Beweglichkeit und Konzentration der bei Sauerstoffionenleitern vorkommenden Ladungsträger abhängen.

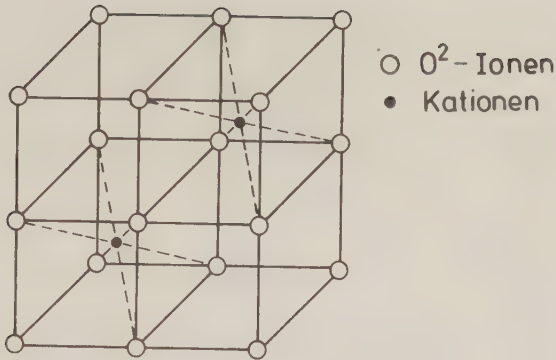


Abb. 2: Halbe Elementarzelle der Fluoritstruktur

2.1 Oxide mit Fluoritstruktur

Wie Abb. 2 zeigt, ist die Elementarzelle des Fluoritgitters aus 8 kubisch primitiven Anionenzellen aufgebaut, wobei in jeder zweiten Zelle ein Kation eingelagert ist. Die Kationen sind somit von 8 Anionen umgeben und daher relativ unbeweglich. Die Anionen sind dagegen tetraedrisch von 4 Kationen umschlossen.

Die untere Grenze des Existenzbereichs der Struktur ergibt sich, wenn Kationen und Anionen sich gegenseitig berühren. Bei einem Radienverhältnis der Kationen und Anionen von 0,732 wird diese Grenze erreicht. Die Kationentetraederflächen, durch die sich die O^{2-} -Ionen bewegen müssen, sind hier am größten. An der oberen Grenze der Struktur bei $r_k/r_a = 4,45$ stoßen nur die Kationen zusammen.

Wie das Phasendiagramm von ZrO_2/Y_2O_3 in Abb. 3 zeigt, liegt reines ZrO_2 nur bei sehr hohen Temperaturen in der Fluoritstruktur (F_{ss}) vor. Mit Zusätzen wie Y_2O_3 oder CaO wird aber eine Stabilisierung dieser Struktur auch bei tieferen Temperaturen erreicht (z.B. mit 10 - 40 mol% Y_2O_3 bei $T > 300^\circ C$ in Abb. 3). Mit folgenden Einschränkungen ist dieses Phasendiagramm auf andere ZrO_2 -Mischkristallreihen übertragbar:

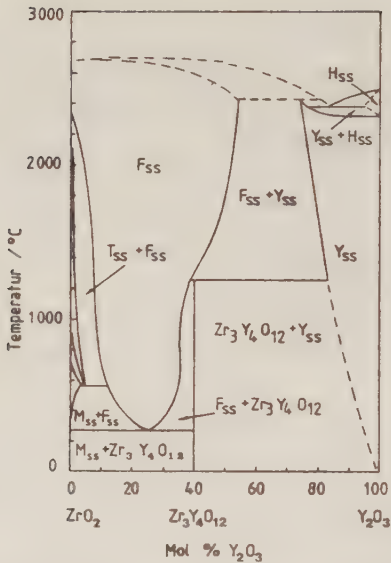


Abb. 3: Phasendiagramm $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (13)

- I: Liegt die Eutektikumtemperatur in Abb. 3 bei höheren Temperaturen (z.B. ZrO_2/CaO), so können Entmischungen (Ordnungsercheinungen) die Keramik destabilisieren (14).
- II: An der Phasengrenze $\text{T}_{\text{ss}} + \text{F}_{\text{ss}}/\text{F}_{\text{ss}}$ werden die besten elektrischen Eigenschaften gefunden. Eine genaue Festlegung der Grenze ist jedoch von der homogenen Verteilung der Dotierungen und dem Dotierungselement abhängig. STRICKLER (15) konnte zeigen, daß sich diese Phasengrenze mit abnehmendem Ionenradius zu kleineren Dotierungskonzentrationen verschiebt.

Reines CeO_2 liegt oberhalb der Raumtemperatur in der Fluoritstruktur vor. Deshalb können hier auch Einflüsse von kleinen Dotierungskonzentrationen auf die elektrischen Eigenschaften untersucht werden. CeO_2 zeigt mit den zur Dotierung verwendeten Sesquioxiden meist lückenlose Mischbarkeit bis weit über 30 at% $\text{MeO}_{1,5}$ ($\text{Me} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$)(16).

Ausnahmen bilden Dotierungen, deren Ionenradius wesentlich kleiner ist als der von Ce^{4+} ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,094 \text{ nm}$)*. Bei Sc ($r_{\text{Sc}^{3+}} = 0,081 \text{ nm}$) ist die Mischbarkeit auf 3 at% Sc begrenzt (17).

Die Mischkristallbildung von ThO_2 ist ähnlich wie die von CeO_2 (16), und wird deshalb hier nicht weiter betrachtet.

2.2 Sauerstoffionenbeweglichkeit

Die Ionenbeweglichkeit in Kristallen ist abhängig von der raumgeometrischen Anordnung der Ionen, ihrer Größe und Bindung. Die Sauerstoffionenbeweglichkeit in der Fluoritstruktur hängt deshalb auch von der Umgebung der Ionen ab. An der unteren Grenze des Gitters sind die Tetraederlücken am größten und führen deswegen zur besten Beweglichkeit der Sauerstoffionen. Mit größeren Kationen wird durch die schnell wachsende Überdeckung der Tetraederlücken die Anionenbeweglichkeit schlechter (18). Für die Verhältnisse an der unteren Existenzgrenze der Fluoritstruktur sind die Tetraederlücken in Abb. 4 dargestellt.

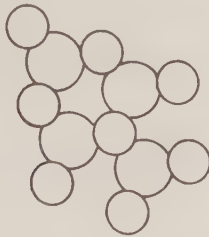


Abb. 4: Tetraederflächen der Kationen in 111-Richtung mit räumlichen Größenverhältnissen, wie sie an der unteren Existenzgrenze des Gitters anzutreffen sind ($r_k/r_a = 0,732$) nach MÖBIUS (18).

* Alle Angaben von Ionenradien nach AHRENS (19).

Tabelle 1: Vergleich der Kationenradien r_k und Radienverhältnisse q von Oxiden mit Fluoritstruktur

	ZrO ₂	CeO ₂	ThO ₂
r_k in nm	0,076	0,094	0,10
$q = r_k/r_a$	0,66	0,73	0,89

Da bei ZrO₂, CeO₂ und ThO₂ das Radienverhältnis $q < 1$ ist, wird bei diesen Verbindungen eine gute Anionenbeweglichkeit gefunden. Wie Tab. 1 zeigt, liegt q bei ZrO₂ unterhalb der Existenzgrenze der Fluoritstruktur. Durch die Dotierungen, die meist einen größeren Ionenradius als Zr⁴⁺ besitzen, wird zum einen auf Grund der Gitterdehnung trotzdem diese Kristallstruktur stabilisiert. Zum anderen führt MÖBIUS (16) die schlechtere O²⁻-Beweglichkeit auf Wechselwirkungen der Elektronenhüllen zurück, was zu einer Kompression der Anionenteilgitter führt und die Ionenbeweglichkeit einschränkt. Die quantitative Behandlung dieser Erscheinung ist sehr komplex, da Ionenkompressibilitäten, Ionenradien und Sauerstoffleerstellen eine Rolle spielen.

CeO₂ benötigt dagegen keine Dotierung zur Ausbildung des Fluoritgitters. Auf Grund der Radienverhältnisse liegt CeO₂ an der unteren Grenze des Gittertyps. Die großen Tetraederlücken führen zu einer guten Beweglichkeit für die Anionen.

Da Thorium den größten Ionenradius besitzt, ergibt sich aus dem ungünstigeren Radienverhältnis eine schlechtere Beweglichkeit für die Sauerstoffionen.

Beim Vergleich dieser 3 Verbindungen wird deutlich, daß im CeO₂ die besten Voraussetzungen für hohe Sauerstoffionenbeweglichkeiten vorhanden sind. Mit entsprechenden Dotierungen wird in CeO₂ auch die höchste Leitfähigkeit beobachtet. Für Anwendungen in Brennstoffzellen, wo eine hohe Ionenleitfähigkeit der Festkörperelektrolyte gefordert wird, wäre damit dotiertes CeO₂ zu bevorzugen.

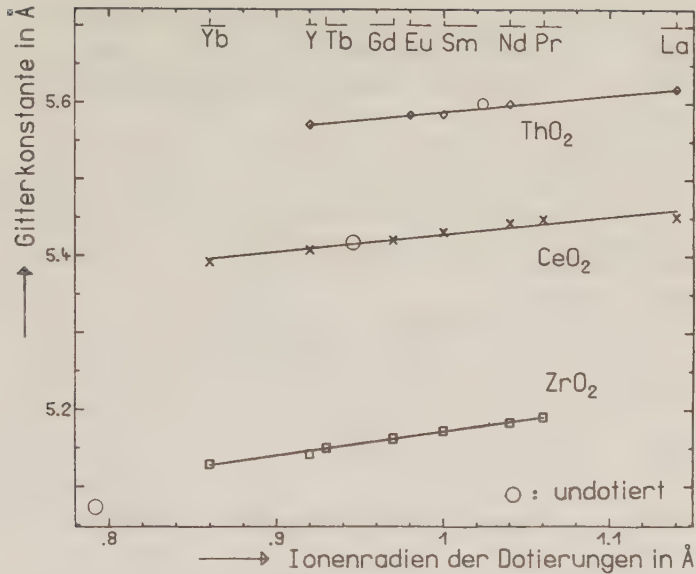


Abb. 5: Gitterkonstanten von ZrO_2 , CeO_2 und ThO_2 mit 10 mol% 3-wertigen Dotierungen Me_2O_3 (Darstellung nach Meßwerten in (6) und (36))

Abb. 5 zeigt den Einfluß verschiedener Dotierungen auf die Gitterkonstante bei unterschiedlichen Wirtssystemen. In der Reihenfolge ZrO_2 , CeO_2 , ThO_2 nimmt der Kationenradius zu (vgl. Tab. 1) und genauso die Gitterkonstante. Beim Einführen von 3-wertigen Dotierungen gleicher Konzentration vergrößert bzw. verkleinert sich die Gitterkonstante je nach Größe des Dotierungsions linear. Es kann davon ausgegangen werden, daß auf Grund der großen Reichweite der vorherrschenden Coulombschen Kräfte sich bei statistischer Verteilung der Gitterdefekte überall gleiche Gitterabstände einstellen (16). Obwohl ThO_2 das aufgeweitete Gitter besitzt, ist es der schlechteste Ionenleiter. Daraus wird deutlich, daß der Kationenradius des Wirtssystems die Leitfähigkeit entscheidend beeinflusst.

Die Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit in einem Gitter kann durch Gl. 3 beschrieben werden (20). Sie wird aus der Wahrscheinlichkeit für die Überwindung des Potentialbergs (Kationentetraeder-lücke) abgeleitet:

$$\mu_i = \frac{e z_i a^2 \nu}{kT} \exp (-E_m/kT) \quad (3)$$

a Sprungabstand = Abstand der Sauerstoffionen

ν Gittervibrationsfrequenz

E_m Aktivierungsenergie für die Bewegung der Ladungsträger

Eingesetzt in Gl. 2:

$$\sigma_i = \frac{e^2 z_i^2 a^2 n_i \nu}{kT} \exp (-E_m/kT) \quad (4)$$

Ein Vergleich von Gl.4 und Gl.1 ergibt einen Ausdruck für den prä-exponentiellen Term in Gl.1:

$$C_i = \frac{e^2 a^2 z_i^2 n_i \nu}{k} \quad (5)$$

C_i ist folglich von der Konzentration der Leerstellen und dem Gitterabstand abhängig.

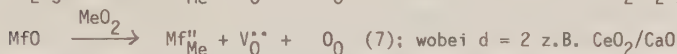
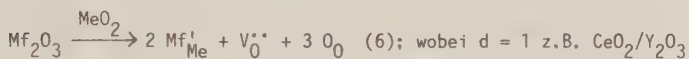
Tabelle 2: Ionenradien nach AHRENS (19)

	Zr ⁴⁺	Yb ³⁺	Er ³⁺	Y ³⁺	Ce ⁴⁺	Gd ³⁺	Th ⁴⁺	Nd ³⁺	La ³⁺
r in nm	0,079	0,085	0,089	0,092	0,094	0,097	0,102	0,104	0,114

2.3 Ladungsträgerkonzentration

2.3.1 Sauerstoffleerstellenkonzentration

Ionische Leitfähigkeit in Festkörpern kann durch eine hohe Ladungsträgerkonzentration n_i (vgl. Gl. 2) in Form von Leerstellen der beweglichsten Ionenspezies erreicht werden. Im Falle der Sauerstoffionenleiter werden Sauerstoffleerstellen im Gitter durch folgende Fehlordnungsreaktion gebildet*:



MeO_2 Wirtssystem

Mf Fremdkation

d Wertigkeitsunterschied der Kationen

Wie die beiden Gleichungen zeigen, wird für jedes 3-wertige Metallkation eine halbe und für jedes 2-wertige eine ganze Sauerstoffleerstelle gebildet. Daraus ergibt sich, daß die Sauerstoffleerstellenkonzentration und damit die Leitfähigkeit von der Wertigkeit der Dotierung abhängt.

Zwischen der Leitfähigkeit und der Dotierungskonzentration besteht kein linearer Zusammenhang. Bei kleinen Konzentrationen steigt mit der Zugabe von Dotierungen die Leitfähigkeit stark an, erreicht aber bei 10 - 15 at% Dotierung ein Maximum und fällt wieder ab.

Die Vorgänge, die zu diesem Leitfähigkeitsverhalten führen, sind in den letzten Jahren von vielen Arbeitsgruppen untersucht worden (4,7,8 11,21-25). Die grundlegenden Vorstellungen sollen an dieser Stelle kurz erörtert werden. Die Leitfähigkeitskurven werden in 2 Bereiche bezüglich der Dotierungskonzentration c aufgespalten.

- 1) $0 < c < 8 \text{ at\%}$: verdünnter Bereich, bevor das Maximum erreicht ist
- 2) $c > 8 \text{ at\%}$: konzentrierter Bereich, nach dem Maximum

* Notation der Fehlordnungsgleichungen nach KRÖGER/VINK (26)

Verdünnter Bereich

Im verdünnten Bereich wird angenommen, daß die Defekte (Fremdkationen und Leerstellen) statistisch verteilt sind und sich gegenseitig nicht beeinflussen. Bei tiefen Temperaturen lagern sich die Defekte zu energetisch günstigen Fremdkation - Sauerstoffleerstellen - Paaren zusammen. Dabei muß zwischen 2- und 3-wertigen Dotierungen unterschieden werden:



Die Bildung von Assoziaten der Form $(\text{Mf}_{\text{Me}}^I \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \text{Mf}_{\text{Me}}^I)^{\times}$ bei $d = 1$ sind wegen der schlechten Beweglichkeit der Kationen unwahrscheinlich (27). Neben der Aktivierungsenergie E_m für die Bewegung der Sauerstoffleerstellen, die für jedes Wirtssystem einen konstanten Wert hat (Tab.3), gibt es eine vom Ionenradius des Dotierungselements abhängige Bildungs-

Tabelle 3: Aktivierungsenergien E_m für Sauerstoffionenbewegung in verschiedenen Fluoritgittern nach KILNER/BROOK (21)

Wirtssystem	E_m
ZrO_2	0,68
CeO_2	0,61
$\text{Sr-BiO}_{1,5}$	0,4

Tabelle 4: Bindungsenergien E_a der Defektpaare in CeO_2 im stark verdünnten Dotierungsbereich bei tiefen Temperaturen nach GERHARDT-ANDERSON/NOWICK (17)

Mf	$r_{\text{Mf}}/r_{\text{Ce}^{4+}}$	E_a
La^{3+}	1,21	0,14
Gd^{3+}	1,03	0,12
Y^{3+}	0,98	0,21
Sc^{3+}	0,86	0,67

energie E_a für die Assoziate in Gl. 8. Folglich ergibt sich bei tieferen Temperaturen (Bereich III in Abb. 1) für die Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit:

$$E_i = E_m + E_a \quad (9)$$

E_a hat den kleinsten Wert bei Dotierungen, deren Ionenradius vergleichbar ist mit dem des Wirtskation. KILNER (21) führt diese vom Größenunterschied der Kationen abhängige Energie auf eine Spannungskompensation zurück, die sich durch die Gitterverzerrungen beim Einbau von Dotierungen in den Kristall ergeben.

Ausgehend vom Massenwirkungsgesetz, angewendet auf Gl. (8) u. (8a), konnte ebenfalls von KILNER (11) gezeigt werden, daß beim Einführen von vergleichbaren Leerstellenkonzentrationen über 2- und 3-wertige Dotierkationen bei $d = 1$ eine um den Faktor 4,45 höhere ungebundene Leerstellenkonzentration zu einer entsprechend höheren Leitfähigkeit führt. Daraus wird deutlich, daß $Zr(Sc)O_2$ und $Ce(Gd)O_2$ die Mischkristallreihen mit der höchsten Ionenleitfähigkeit sind.

Bei höheren Temperaturen können auf Grund der thermischen Energie die Assoziate getrennt werden, sodaß die Leitfähigkeit eine kleinere Aktivierungsenergie besitzt und dann dem Bereich II in Abb. 1 zugeordnet werden kann.

Konzentrierter Bereich

Bei höheren Dotierungskonzentrationen nehmen die Wechselwirkungen zwischen den Defekten zu, so daß die Leitfähigkeit ein Maximum erreicht. Obwohl bei weiterer Dotierungszugabe die Leerstellenkonzentration zunimmt, fällt die Leitfähigkeit stark ab. Von NOWICK (8) werden für dieses Verhalten folgende Möglichkeiten diskutiert: Zum einen wird angenommen, daß mehr als eine Leerstelle an einem Platzwechselvorgang beteiligt ist und damit die Aktivierungsenergie steigt, zum anderen durch Abweichungen von der statistischen Verteilung der Defekte im Gitter Ordnungserscheinungen die Beweglichkeit einschränken. Genauere Aussagen machen WANG (25) und BAUMARD (28), die durch die hohe Defektkonzentration im Falle von CeO_2/Y_2O_3 tiefe Potentialmulden für Sauerstoff-leerstellen durch mehr als ein Y^{3+} -Ion in nächster oder übernächster Umgebung verantwortlich machen.

2.3.2 Elektronische Leitfähigkeit

2.3.2.1 Elektronenleitung

Bei erhöhten Temperaturen steht CeO_2 in einem Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre, sodaß starke Abweichungen von der Stöchiometrie unter Beibehaltung der Fluoritstruktur auftreten können. In der reinen Substanz konnten von BEVAN (29) mit gravimetrischen Untersuchungen verschiedene stabile Phasen beobachten ($\text{CeO}_{1,812}$, $\text{CeO}_{1,782}$, $\text{CeO}_{1,719}$, ...). In reduzierenden Atmosphären gilt folgende Gleichgewichtsreaktion:



Bei dieser Gleichgewichtsreaktion führen delokalisierte Elektronen zu einer elektronischen Leitfähigkeit. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetz auf Gl. 10 führt zur Partialdruckabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit:

$$K_{10}(T) = n_v n_e^2 p_{\text{O}_2}^{1/2} = K_1 \exp(-E_1/kT) \quad (11)$$

mit $n_v = [\text{V}_0^{\bullet\bullet}]$ und $n_e = [\text{e}']$

$$n_e = \left(\frac{K_1}{n_v} \right)^{1/2} p_{\text{O}_2}^{-1/4} \exp(-E_1/2kT) \quad (12)$$

Aus der Proportionalität von σ und n_e (vgl. Gl.2) ergibt sich, daß die elektronische Leitfähigkeit, wenn Gl.10 zutrifft, an der Steigung $-1/4$ bei logarithmischer Auftragung von p_{O_2} und σ erkannt werden kann. Schon bei geringen Abweichungen von der Stöchiometrie kann wegen der hohen Beweglichkeit der Elektronen die Gesamtleitfähigkeit von der Elektronenleitfähigkeit bestimmt werden. Auch die elektronische Leitfähigkeit wird als temperaturaktivierter Vorgang betrachtet, sodaß analog zu Gl.4 folgende Gleichung geschrieben werden kann:

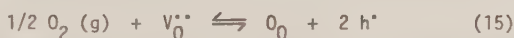
$$\mu_e = B/T \exp(-E_e/kT) \quad (13)$$

Mit dieser Elektronenbeweglichkeit ergibt sich die Leitfähigkeit nach Gl. 2 und Gl. 13:

$$\sigma_e = (k_1 / n_v)^{1/2} p_{O_2}^{-1/4} z_i e B / T \exp(-(E_1/2 + E_e)/kT) \quad (14)$$

2.3.2.2 Lochleitung

Reaktionen, die zu einer p-Leitung führen können an einer positiven Steigung in $\log \sigma / \log p_{O_2}$ -Diagrammen erkannt werden. Im p-leitenden Bereich wird folgende Reaktionsgleichung mit der umgebenden Atmosphäre angenommen:



Der Vorgang in Gl. 15 führt zu $\sigma \propto p_{O_2}^{1/4}$ und kann bei dotiertem ThO_2 schon bei $p_{O_2} \leq 1$ bar ($T = 1000^\circ C$) beobachtet werden (30,31).

In dotiertem CeO_2 wird im allgemeinen keine p-Leitung bei $p_{O_2} \leq 1$ bar beobachtet, sodaß dieser Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit unbedeutend ist. Wird die Leitfähigkeit jedoch unter hohen Sauerstoffpartialdrücken ($p_{O_2} > 1$ bar) gemessen, so kann auch in reinem CeO_2 p-Leitfähigkeit beobachtet werden (32).

2.3.3 Überföhrungszahl und elektrolytischer Bereich

Der Anteil der Ionenleitung an der Gesamtleitfähigkeit wird durch die Überföhrungszahl t_i ausgedrückt:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{total}} = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} \quad (16)$$

Für die technische Anwendung von Festkörperelektrolyten ist eine möglichst geringe elektronische Leitfähigkeit erwünscht, d.h. t_i soll nahe bei 1 liegen. Treten Abweichungen von der Ionenleitfähigkeit auf, so kann der Übergang zur Elektronenleitfähigkeit, auch elektrolytischer

Bereich genannt, mit einer bestimmten Überföhrungszahl t_i gekennzeichnet werden. Besitzen die ionische und die elektronische Teil-leitfähigkeit den gleichen Wert ($\sigma_e = \sigma_i$), so ergibt sich ein t_i von 0,5. Dieser Wert wird in der vorliegenden Arbeit als charakteristische Größe verwendet.

Die beiden Leitfähigkeitsbereiche (σ_e und σ_i) für beliebige Werte von t_i lassen sich durch Einsetzen von Gl. 4 und Gl. 14 in Gl. 16 berechnen. Aufgelöst nach dem p_{O_2} folgt dann, wie von TULLER (33) gezeigt:

$$\ln p_{O_2} = 4 \ln \left(\frac{t_i e K_1^{1/2} B}{C_i (1-t_i) n_v^{1/2}} \right) - 4 \left(\frac{E_1}{2} - E_m + E_e \right) \frac{1}{kT} \quad (17)$$

Beim Auftrag von $\log p_{O_2}$ gegen $1/T$ erhält man eine Gerade, wie in Abb. 6 gezeigt. Sie trennt, je nach vorgegebener Überföhrungszahl t_i , die ionischen von den elektronischen Leitungsanteilen. Aus Gl. 17 wird deutlich, daß gute Eigenschaften bei einem Festkörperelektrolyten dann erreicht werden, wenn die Steigung der Geraden in Abb. 6 $\sim (E_1/2 - E_m + E_e)$ einen großen Wert besitzt. Bei vorgegebenem t_i hängt der Ordinatenabschnitt vor allem von den verschiedenen Konzentrationen

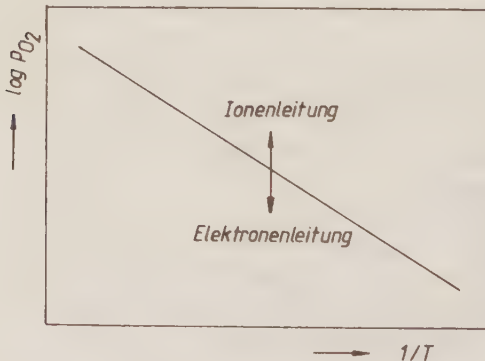


Abb. 6: Schematische Darstellung von $\log p_{O_2}$ gegen $1/T$ zur Trennung der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit mit einer bestimmten Überföhrungszahl t_i

ab, die aber für die verschiedenen Zusammensetzungen nur zu einem unbedeutenden parallelen Verschieben der Gerade führt.

Mit dieser Darstellung können die Eigenschaften verschiedener Sauerstoffionenleiter miteinander verglichen werden (33,34), der Einfluß von verschiedenen Dotierungen mit unterschiedlichen Ionenradien ist jedoch lückenhaft.

Eine weitere Möglichkeit für die Bestimmung der Überföhrungszahl t_i ist die Messung der EMK in einer Sauerstoffkonzentrationszelle. In dieser Zelle kann bei einer vorhandenen ionischen Teilleitfähigkeit im Elektrolyten aus der entstehenden EMK die Überföhrungszahl bestimmt werden. Dieses von SCHMALZRIED (67) durchgeföhrte Experiment hat jedoch den Nachteil, daß über die Höhe der Leitfähigkeit keine Aussage gemacht werden kann. Für die technische Anwendung sind aber Aussagen über die Leitfähigkeit des Elektrolyten wichtig. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit die Leitfähigkeit gemessen. Wie oben beschrieben, kann über die Messung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom p_{O_2} auch die Überföhrungszahl bestimmt werden.

3. Leitfähigkeitsmessung an Keramik

Für die Eigenschaften der Festkörperelektrolyte bei der technischen Anwendung ist die Leitfähigkeit ein wichtiges Merkmal. Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen Methoden und Meßanordnungen, die aber jeweils zu unterschiedlichen Aussagen führen können. Um die experimentellen Ergebnisse anderer Autoren in ihrer Aussage vergleichen zu können, werden die Verfahren in einem kurzen Überblick vorgestellt. Ausführliche Abhandlungen findet man in Übersichtsartikeln (35-37) oder in der aufgeführten Literatur.

In einem el. Feld wird die Bewegung der Ionen durch den Elektrolyten von dem Gefüge der Keramik (Korngrenzen, Korninneres, Poren) und der Elektrode beeinflusst. Diese Parameter wirken sich folglich auch auf eine Leitfähigkeitsmessung aus. Diese Zusammenhänge sind in Tab. 5 gegenübergestellt.

Die einfachste σ -Bestimmung ist die 2-Punkt Gleichstrommessung (Abb. 7a), bei der für die Elektrode, das Korninnere und die Korngrenzen ein einziger Gesamt Widerstand ermittelt wird. Da vor allem bei tieferen Temperaturen irreversibel verlaufende Elektrodenvorgänge den eigentlichen Probenwiderstand überdecken können, kann mit einer 4-Punkt Anordnung (Abb. 7b) der Elektroden einfluß ausgeschlossen werden. Die experimentell aufwendigere Wechselstrommessung mit variabler Frequenz erlaubt unter günstigen Voraussetzungen die Trennung der einzelnen Einflußgrößen auf die

Tabelle 5: Meßmethode und Informationsgehalt bei σ -Messungen

Meß- methode Ein- fluß	DC		AC	
	2-Punkt	4-Punkt	2-Punkt	4-Punkt
Elektrode	+	-	+	-
Korninneres	+	+	+	+
Korngrenze	+	+	+	+

+ : Parameter wird bei der Messung erfaßt

- : Parameter wird nicht erfaßt

○ : trennbarer Informationsgehalt

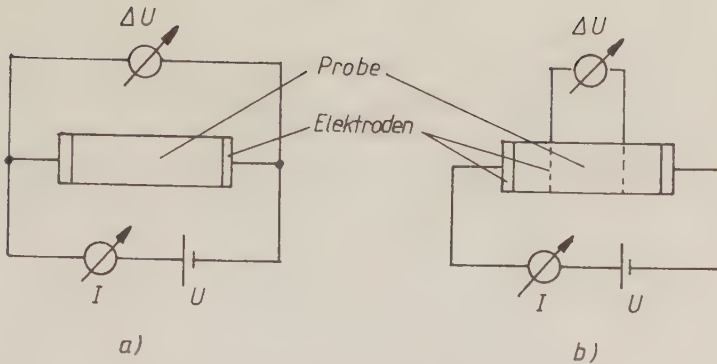


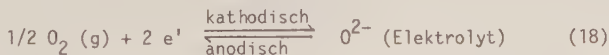
Abb. 7: Leitfähigkeitsmessanordnungen: a) 2-Punkt, b) 4-Punkt

elektrische Leitfähigkeit. Diese zur Untersuchung von flüssigen Elektrolyten bekannte Methode wurde von BAUERLE (38) zum ersten Mal auf Festkörperelektrolyte angewendet. Hierbei werden die frequenzabhängigen Widerstände bestimmten Bereichen der Keramik zugeordnet. Die meisten Untersuchungen werden so ausgewertet, daß man die reine Leitfähigkeit der Körner beobachten kann. Über die absoluten Eigenschaften des Materials sind mit Gleichstrommethoden allgemeinere Aussagen möglich.

Einige Leitfähigkeitsuntersuchungen sind mit Wechselstrom konstanter Frequenz durchgeführt worden (39). Bei der Interpretation dieser Ergebnisse ist nicht immer berücksichtigt worden, daß keine klare Aussage über den untersuchten Leitungsvorgang gemacht werden kann (22).

3.1 Elektrodenreaktionen

Beim Betrieb eines Festkörperelektrolyten als Sonde oder in einer Brennstoffzelle muß an den Elektroden folgende Reaktion ablaufen können:



Die kathodische Gesamtreaktion kann, wie in Abb. 8 dargestellt, in verschiedene Einzelschritte aufgeteilt werden (40):

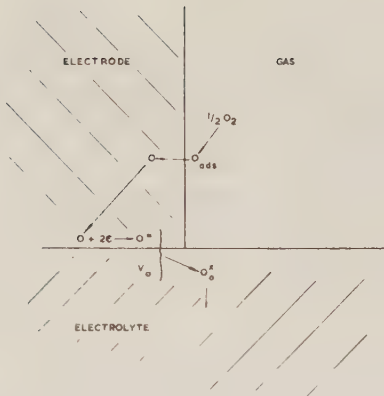


Abb. 8: Elektrodenprozesse, Darstellung nach BROOK (41)

- 1) Sauerstoffdiffusion in der Gasphase und in den Poren der Elektrode
- 2) Grenzflächenreaktion des molekularen Sauerstoffs
- 3) Atomare Diffusion an der Metalloberfläche zur Dreiphasengrenze
- 4) Elektrochemische Reaktion an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode (Elektronentransfer)
- 5) Sauerstoffleerstellenbewegung im Elektrolyten

Der 3-Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt/Gasphase kommt besondere Bedeutung zu, da hier der Sauerstoff der Gasphase, die zur Elektrodenreaktion notwendigen Elektronen und die Sauerstoffleerstellen miteinander reagieren können. Jeder der aufgelisteten Einzelschritte könnte als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Elektrodenreaktion kontrollieren. Welche Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, hängt von vielen Faktoren ab, wie Spannung, Partialdruck, Elektrodenmaterial(42), Elektrodenstruktur u.a..

An Gd-dotiertem CeO_2 wurde von BRAUNSHTEIN (43) nachgewiesen, daß ein Teil des Sauerstoffs direkt an der 3-Phasengrenze ionisiert wird und in den Elektrolyten eingebaut wird, ein anderer Teil erst atomar an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt entlangdiffundiert und dann ionisiert wird.

Poröse metallische Elektroden aus Platin, die durch Kathodenzerstäubung oder als Paste aufgetragen werden können, haben sich vielfach bewährt. Als Ersatz für die teuren Edelmetalle und die sehr leicht reduzierbaren Unedelmetalle wurden für Brennstoffzellen keramische Elektroden entwickelt (5), basierend auf Co_2O_3 für die Anode und Sr -dotiertes In_2O_3 , PrCoO_3 , $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})\text{CoO}_3$ für Kathoden.

Nicht nur Struktur und Material bestimmen die Eigenschaften der Elektrode, sondern auch der Festkörperelektrolyt selber kann den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt beeinflussen, wie von VERKERK (44,45) untersucht worden ist. Werden Brennstoffzellen unter Leistung betrieben, so können Elektrodenpolarisationen, also irreversible Elektrodenvorgänge, eine Rolle spielen (46).

Um die Einflüsse der beschriebenen Reaktionen an den Elektroden auszuschließen, wird bei dieser Untersuchung eine 4-Punkt Meßmethode gewählt.

3.2 Leitungsvorgänge im polykristallinen Elektrolyten

Die Leitfähigkeit des Elektrolyten ist abhängig von seiner Mikrostruktur und der chemischen Zusammensetzung. Die Leitungsvorgänge im Gefüge können in folgende Bereiche unterteilt werden:

Korninneres

Die Betrachtungen der Kap. 2.2 und 2.3 über die Ionenleitfähigkeit beziehen sich auf ungestörte Gitter, wie sie im Inneren eines Korns anzutreffen sind. Die Bewegung der Sauerstoffionen unter einem Potentialgradienten kann nur durch eventuell vorhandene Poren behindert werden (47). Diese Art von Poren sollten keinen gravierenden Einfluß auf die Leitfähigkeit haben, da die Sauerstoffionen mit geringer zusätzlicher Energie um die Poren bewegt werden können.

Korngrenzen

Bei der Wanderung der Sauerstoffionen durch den Elektrolyten müssen Korngrenzen überwunden werden. Diese diskontinuierlichen Bereiche

können gegenüber dem Korninneren andere Konzentrationen an Verunreinigungen und Dotierungen aufweisen und dadurch den Ionentransport in entscheidender Weise beeinträchtigen. Da mit 4-Punkt Wechselstrommethoden zwischen dem Korninneren und den Korngrenzen unterschieden werden kann, wurde von verschiedenen Autoren versucht, mit dieser Methode den Einfluß der Korngrenzen zu untersuchen (38,47-51,53). Arbeiten von VERKERK (48), IOFFE (49) und STRATTON (50) an $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ zeigen deutlich, daß die Korngrenzen eine höhere Aktivierungsenergie zur Leitfähigkeit von Sauerstoffionen aufweisen als das Korninnere, was durch Verunreinigungen wie SiO_2 verursacht werden kann (38,50,52). Die Korngrenzleitfähigkeit selber hängt von der Korngröße ab, bleibt aber für große Körner konstant (48). An $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ wurde die Korngrenzleitfähigkeit von WANG (51) untersucht. Er stellt fest, daß höhere Aktivierungsenergien an den Korngrenzen vor allem dann auftreten, wenn die Dotierkonzentrationen klein sind. Außerdem scheint die Korngrenze leichter reduzierbar zu sein als das Korninnere. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die effektive Dotierkonzentration in der Nähe der Korngrenze kleiner ist.

Poren

Neben den Poren im Korninneren (intragranuläre Poren) kann ein Teil der Korngrenzphase aus Poren bestehen (intergranuläre Poren). Dieser Anteil kann bei Sinterkörpern mit geringer Verdichtung das gesamte Leitfähigkeitsverhalten bestimmen (7). Ausgehend von der Betrachtung, daß hier schlechtleitende isolierte Poren in einer gutleitenden kontinuierlichen Matrix vorliegen, besteht nach KINGERY (20) ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem Volumenanteil der Poren und der realiven Leitfähigkeit. Der Einfluß der Porosität auf die el. Leitfähigkeit kann durch lineare Extrapolation auf 100% Dichte nach Gl.19 beim Vergleich verschiedener Proben vermindert werden.

$$\sigma = \sigma_{\text{gemessen}} \frac{\sigma_{\text{theoretisch}}}{\sigma_{\text{gemessen}}} \quad (19)$$

Wird die Leitfähigkeit in einem Arrheniusplot (Abb. 1 und Gl. 1) dargestellt, so wird die Kurve durch die Dichte-Korrektur längs der Ordinate verschoben. Dadurch wird nach Gl. 1 nur der Präexponentialfaktor verändert, während die Aktivierungsenergie unverändert bleibt.

4. Experimentelles

Da bei dotiertem CeO_2 nicht nur die Konzentration der Dotierung, sondern auch der Ionenradius die Leitfähigkeitseigenschaften bestimmt (vgl. Kap. 2.2 und 2.3), wurden als Dotierungen 3 Elemente gewählt, die ausschließlich als 3-wertige Ionen in Verbindungen vorkommen. Sie sollten weiterhin einen Ionenradius kleiner, ungefähr gleich und größer als Ce^{4+} ($r_i = 0,094 \text{ nm}$) aufweisen. Hierfür eignen sich Elemente der Seltenen Erden, aus denen Erbium ($r_i = 0,089 \text{ nm}$), Gadolinium ($r_i = 0,097 \text{ nm}$) und Neodym ($r_i = 0,104 \text{ nm}$) ausgewählt wurden (vgl. Tab. 2).

Zur homogenen Verteilung dieser Dotierungen und zur Verminderung von Verunreinigungen wurde ein chemisches Präparationsverfahren verwendet, mit dem unabhängig vom Dotierungselement und von der Konzentration oxidische Pulver mit vergleichbaren Eigenschaften hergestellt werden konnten. Im interessanten Dotierungskonzentrationsbereich wurden Pulver mit 2, 8 und 16 at% hergestellt, mit Gd_2O_3 zusätzlich 1, 4, 12 at% und als Vergleichsprobe auch undotiertes CeO_2 . Zur Kennzeichnung der verschiedenen Pulver wird in der vorliegenden Arbeit z.B. ein Oxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,92}\text{Gd}_{0,08}\text{O}_{1,96}$ mit der Kurzform Gd8, das zugehörige Oxalat mit Gd8-Oxalat bezeichnet.

Mit verschiedenen Untersuchungsmethoden wurden die Eigenschaften der Pulver und Keramiken untersucht und mit den elektrischen Eigenschaften korreliert. Der ionische und elektronische Leitungsbereich wurde durch Messungen bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken und bei Temperaturen zwischen 500 und 950°C mit einer 4-Punkt Gleichstrom Anordnung untersucht.

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Pulverherstellung

Die Herstellung von Pulvern der Mischkristallreihen $Ce_{1-x}Me_xO_{2-x/2}$ ($Me = Er, Gd, Nd$) ist durch gemeinsame Fällung von Oxalaten oder Hydroxiden (54) möglich. Beide Methoden sind zur Herstellung von CeO_2 angewendet worden, wobei die Herstellung von $(CeO_2)_{0,82}(Gd_{1,5})_{0,18}$ über das Oxalatverfahren von OVERS (55) genauer untersucht worden ist.

Zur Präparation von Proben wurde in dieser Arbeit die Oxalatfällung verwendet. Dabei bieten sich zwei Varianten bezüglich der Ausgangschemikalien an:

Serie I : Cer(III)nitrat

Serie II+III : Ammoniumcer(IV)nitrat

In Vorversuchen wurde mit Y-dotierten Proben mit Ausgangsstoff Cer(III)-nitrat gearbeitet. Der Ausgangsrohstoff für die Pulverpräparation zeigte aber beim Herstellen der Lösungen unlösliche Bestandteile, die mit einer Röntgenfluoreszenzanalyse als Eisen- und Calcium-Verbindungen identifiziert wurden. Die aus diesem Pulver hergestellten keramischen Proben zeigten eine braun-rötliche Farbe.

Mit Ammoniumcer(IV)nitrat als Ausgangssubstanz wurden alle weiteren Proben hergestellt. Mit dem von der Fa. Merck bezogenen Rohstoff wurden Y-dotierte Proben hergestellt, die eine weiße bis beige Färbung hatten.

Obwohl diese Proben offensichtlich weniger verunreinigt waren, wurde aus Kostengründen für die Herstellung der Er-, Gd- und Nd-dotierten Leitfähigkeitsproben Ammoniumcer(IV)nitrat der Fa. Fluka übergegangen. Diese Chemikalien schienen nur leicht verunreinigt zu sein, da das undotierte CeO_2 ein etwas kräftigeres Beige zeigte.

Die elektrischen Messungen wurden im Wesentlichen an den Proben der Serie III durchgeführt. Deshalb bezieht sich die im Folgenden beschriebene Präparationsmethode auf die Herstellung dieser Proben. In einigen Kapiteln werden jedoch auch Ergebnisse aus der Serien I und II diskutiert, was an entsprechender Stelle vermerkt wird.

4.1.1.1 Ausgangssubstanzen

Folgende Chemikalien wurden als Ausgangsstoffe für die Probenpräparation verwendet, wobei entsprechend der eingesetzten Cer-Ausgangsverbindung verschiedene Pulver erhalten wurden:

Cer(III)nitrat	(Serie I)	-	Fa. VENTRON	89 302
Ammoniumcer(IV)nitrat	(Serie II)	p.a.	Fa. MERCK	2 276
Ammoniumcer(IV)nitrat	(Serie III)	puriss. p.a.	Fa. FLUKA	22 249
Oxalsäure		p.a.	Fa. MERCK	495
Ammoniumoxalat		p.a.	Fa. MERCK	1 188
Erbiumnitrat		REO 99,9%	Fa. VENTRON	28 103
Gadoliniumoxid		REO 99,9%	Fa. VENTRON	33 101
Neodymoxid		LAB	Fa. MERCK	12 276

Herstellung der Ausgangslösungen:

Im Gegensatz zu Er_2O_3 sind Gd_2O_3 und Nd_2O_3 in verdünnter heißer HNO_3 leicht löslich. Nitratlösungen von Gd^{3+} und Nd^{3+} wurden deshalb aus den Oxiden hergestellt, die mit einem kleinen Fehler eingewogen werden konnten. Die Nitrats wurden in H_2O dest. gelöst, wobei bei $\text{Er}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ gravimetrisch das Kristallwasser zur Bestimmung des exakten Molekulargewichts analysiert wurde.

Aus den Chemikalien wurden Stammlösungen folgender Konzentration angesetzt:

Ammoniumcer(IV)nitrat-Lösung	1 molar
Nd^{3+} , Gd^{3+} und Er^{3+} -Lösung	0,6 molar

Zur Herstellung der Mischkristallphasen mit kleineren Dotierungskonzentrationen wurde die Stammlösung auf 0,2 m verdünnt. Entsprechende Mengen der Stammlösungen wurden zur Herstellung von 40 g Oxid gemischt und durch starkes Rühren homogenisiert.

Für jede Fällung wurde eine 2,5 m Oxalsäurelösung verwendet. Um bei der Fällung eine gleichbleibende Konzentration der Oxalsäure zu gewährleisten, wurde mit einem 7,5-fachen Überschuß an Säure gearbeitet. Die nicht ausgefällte Säure wurde teilweise zurückgewonnen.

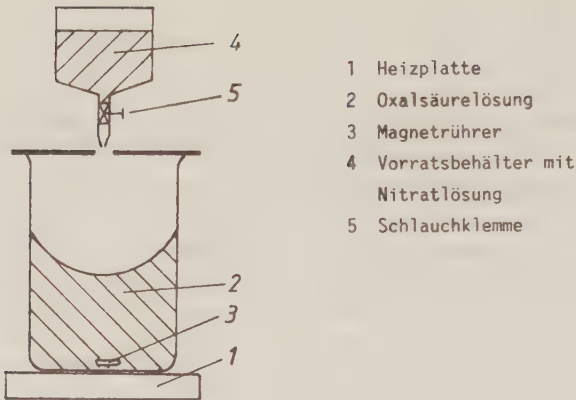


Abb. 9: Anordnung zur gemeinsamen Fällung von Nitratlösungen

4.1.1.2 Gemeinsame Fällung

Der prinzipielle Aufbau einer Anordnung zur gemeinsamen Fällung der Nitratlösungen ist in Abb. 9 dargestellt: Auf einer Heizplatte /1/ wurde die Oxalsäure in einem 2 l Becherglas bis knapp unter den Siedepunkt erhitzt (ca. 95°C). Mit einem Magnetrührer /3/ wird die Lösung /2/ in starke Bewegung versetzt, sodaß sich in der Mitte ein Strudel bildet. Durch ein Loch in der Abdeckung, die ein starkes Verdampfen der Lösung verhindern soll, wird die Nitratlösung eingetropft. Der tropfenweise Ausfluß aus dem PE-Vorratsbehälter /4/ wird über eine Schlauchklemme /5/ kontrolliert.

In der heißen Oxalsäurelösung wird das gelbgefärbte Ce^{4+} -Ion sofort zu Ce^{3+} reduziert, was durch eine sofortige Entfärbung des zugetropften Nitrats zu erkennen ist. Bei der Reduktion wird Wärme freigesetzt, sodaß der flockige Niederschlag sowohl durch die Rührerbewegung, als auch durch ein heftiges Aufkochen der Lösung zerteilt wird. Die Tropffrequenz der Nitratlösung wurde so eingestellt, daß die Oxalsäurelösung mit Niederschlag keine Gelbfärbung annahm, was ca. 2-3 Tropfen/sec entspricht. Die gesamte Fällung für 40 g Oxid dauerte ca. 1,5 h.

Nach Beendigung der Fällung wurde der weiße Niederschlag mit einer Vakuumnutsche abfiltriert und zuerst mit ca. 2 l kochendem und anschließend mit 2-3 l kaltem H_2O dest. gewaschen, bis die abfiltrierte Flüssigkeit einen pH 5-6 erreicht. Das nun säurefreie Präzipitat wird mit ca. 300 ml Äthanol gewaschen um Reste des Wassers zu beseitigen.

Mit $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ als Ausgangssubstanz (Serie I) wurde die Nitratlösung in eine 2 m Ammoniumoxalat-Lösung eingetropft. Die Reduktion des Ce^{4+} , zu den Temperaturen von ca. 80°C erforderlich sind, entfällt hier. Deshalb konnte diese Fällung auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

4.1.1.3 Mahlen

Der weiße Niederschlag wird mit einem Spatel vom Filterpapier abgehoben und in ein PE-Mahlgefäß gegeben. Um Verunreinigungen so klein wie möglich zu halten, wurden bezogen auf 40 g Oxid 25 Mahlkörper aus ZrO_2 und eine geeignete Menge an weiterem Äthanol zugefügt. Auf einem Walzenstuhl wurde das Pulver bis zu 6,5 h gemahlen.

Das nach dem Mahlen stark verflüssigte Gemisch wurde abfiltriert und der Alkohol in einem Trockenschrank bei ca. 70°C verdampft. Aus dem leicht verfestigten Pulver konnten dann die ZrO_2 -Mahlkörper entfernt werden. Der Abrieb der Kugeln betrug bei 6,5 h Mahldauer ungefähr 30 mg, was einer ZrO_2 -Verunreinigung von $< 0,1$ Gew.% entspricht.

4.1.1.4 Calcination

Das trockene Pulver wurde zur Calcination auf Al_2O_3 -Substrate (10×10 cm) ausgestreut und in geeigneten Muffelöfen bei einer Temperatur von 500 - 700°C 2 Stunden calciniert. Für die Aufheizgeschwindigkeit wurde wegen der stark exothermen Zersetzung 50 K/h gewählt. Danach zeigt das Pulver die für feines CeO_2 typische hellgelbe Färbung. Dotierungen von Nd und Er bewirken eine leichte Verfärbung nach blau bzw. rot, wie bei den entsprechenden reinen Oxiden.

Die Ausbeute nach allen beschriebenen Verfahrensschritten betrug zwischen Einwaage und fertigem Pulver 82 - 85 %.

4.1.2 Formgebung

Vor dem Pressen wurden die Pulver mit einer 10%igen PVA-Lösung in einem Mörser plastifiziert und anschließend in Kunststoffsieben der Maschenweite 0,5 und 0,1 mm granuliert. Die Pulver wurden mit soviel Binder versehen, daß der Siebrückstand bei der Granulation weniger als 1 - 2 Gew.% der Gesamtmasse war. So ergeben sich für die Pulver Bindermengen von 0,3 - 0,5 ml/g Oxid. Nach der Granulation betrug der Feuchtigkeitsgehalt der Pulver ca. 15%, was auf einen relativ hohen Binderanteil schließen läßt. Die Granulate wurden vor dem Pressen auf einem Filterpapier 2-3 h an Luft getrocknet, um den Feuchtigkeitsgehalt zu reduzieren.

Da für die Leitfähigkeitsmessungen stäbchenförmige Proben hergestellt werden mußten, wurden aus den Pulvern Plättchen der Größe $20 \times 30 \times 3$ mm hergestellt und anschließend zersägt. Ungefähr 6 g des getrockneten Granulats wurden in einem geeigneten Preßwerkzeug mit einer hydraulischen Presse unter einer Last von 150 kN (240 MN/m^2) uniaxial verpreßt. Mit einer Diamantsäge wurden die Plättchen in vier $30 \times 3 \times 3$ mm große Stäbchen zersägt, wobei wegen der zu erwartenden Dichteinhomogenitäten von den Rändern 1 mm abgeschnitten wurde. Erst nach diesem Verfahrensschritt wurde aus den Proben durch Aufheizen auf 550°C mit 5 K/h und einer Haltezeit von 1h der Binder ausgebrannt. Die Stäbchen sind danach ausreichend fest und gut handhabbar. Die Rohdichten lagen bei 48-50%. Pulver, die bei höheren Temperaturen calciniert wurden, konnten zu Dichten bis 65% verpreßt werden.

4.1.3 Sintern

Die Stäbchen wurden in verschiedenen Öfen bei Temperaturen zwischen 1450°C und 1650°C bei Haltezeiten zwischen 2 und 60 h an Luft gesintert. Die Proben werden der Reihe nach auf eine ZrO_2 -Unterlage plaziert, die mit einer Pt-Folie belegt ist. Zum Schutz gegen Verunreinigungen werden die Proben mit einer Al_2O_3 -Schale abgedeckt. Soweit möglich, wurde die Temperatur über ein Thermoelement (PtRh-Pt oder EL 18) in der Nähe der Proben gemessen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug im allgemeinen 200 K/h.

4.1.4 Probenvorbereitung für die Messung

Die gesinterten Proben wurden auf SiC-Schleifscheiben mit der Hand auf exakte Stäbchenform gebracht. Der Schleifprozeß wurde mit einer SiC-Körnung von 1000 beendet, wenn die relativen Abweichungen bezüglich der Höhe und Breite kleiner als $1/100$ mm betrugen. Der Probenquerschnitt nach dem Schleifen betrug ca. 2×2 mm, die Länge variierte zwischen 15 und 20 mm. Die Stirnfläche der Proben wurde zur besseren Haftung der Elektroden mit SiC-Papier der Körnung 340 aufgeraut.

Nach der Reinigung mit Aceton wurden mit einem Pinsel diese Flächen mit Pt-Paste* gleichmäßig dünn metallisiert und in einem Muffelofen bei 1050°C (Aufheizgeschwindigkeit 200 K/h, Haltezeit 1,0 h) eingbrannt. Mit einem Ohmmeter wurde der Durchgang der Metallisierung überprüft.

Die bei der 4-Punkt-Messung nötigen Spannungskontakte wurden durch eine festgedrillte Schleife aus 0,2 mm Platindraht auf $1/3$ und $2/3$ -Länge der Probe realisiert. Um ein Verrutschen der Drähte beim Einbau der Proben in der Meßanordnung zu vermeiden, wurden die Kanten der Proben an den vorgesehenen Kontaktstellen mit einer sehr dünnen Diamant-säge Bruchteile eines Millimeterseingeschnitten.

* Fa. Emetron Nr. 640 20210

4.2 Untersuchungsmethoden

Da die elektrischen Messungen durch die Zusammensetzung, Phasenbestand und Mikrogefüge beeinflusst sind, werden in den folgenden Kapiteln die zur Charakterisierung der Pulver und der Keramik verwendeten Untersuchungsmethoden beschrieben.

4.2.1 Dichtemessung

Die Roh- und Sinterdichten der Proben wurden aus dem Gewicht und dem geometrisch bestimmten Volumen berechnet. Auf Grund der verwendeten Geometrie (Stäbchengröße) und den Abweichungen von der orthogonalen Form ergibt sich bei dieser Meßmethode ein Fehler von maximal $\pm 2\%$. Da nur 1 - 2 Stäbchen einer Zusammensetzung pro Brennprogramm gesintert wurden, konnte keine befriedigende Statistik hinsichtlich der Sinterdichte betrieben werden.

4.2.2 Chemische Analyse

Mit naßchemischen Analysenmethoden sind die Elemente der Seltenen Erden quantitativ nur sehr schwer erfaßbar. Deswegen müssen spektroskopische Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung verwendet werden. Die Röntgenfluoreszenzmethode scheidet für das System CeO_2 aus, da die Überlagerung der intensitätsstärksten Linien von Er, Gd und Nd im Bereich der Absorption von Ce quantitative Aussagen vor allem bei geringen Dotierungskonzentrationen erschweren. Im Gegensatz zur AAS - Methode^o, die auf die Elemente der Seltenen Erden sehr unempfindlich ist, eignet sich eine Emissionsmessung wie die ICP - AES² gerade bei diesen Systemen wegen der geringen Nachweisgrenze für diese Elemente ($\text{BEC}^3 = 1 \text{ mg/l}$). Dieses Verfahren beruht auf der der Konzentration proportionalen Emission von Licht bestimmter Wellenlängen von hochangeregten Atomen. Bei der ICP-Methode wird diese Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma erzeugt*.

^o AAS : Atom-Absorptions Spektroskopie

² ICP - AES Inductively Coupled Plasma - Atom Emissions Spektroskopie

³ BEC : Background Equivalent Concentration

* Die Messungen wurden bei der Fa. PERKIN-ELMER, Offenbach, durchgeführt.
Für die Hilfe bei den Messungen danke ich Frau Dr. B. Grote

Aufschlüsse:

Die calcinierten Oxidpulver wurden bei 700°C eine Stunde lang geglüht und anschließend 150–200 mg eingewogen. Folgende Lösungen wurden für die Aufschlüsse verwendet:

I : 20 ml H_2SO_4 konz. + 6 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

II : 10 ml H_2SO_4 konz. + 4 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Diese Lösungen wurden auf ca. 300°C erhitzt und das aufzuschließende Oxid unter Rühren zugegeben, wobei bei kleinen Dotierungskonzentrationen Lösung I verwendet wurde. Nachdem sich die Pulver gelöst hatten, wurden die Lösungen nach dem Abkühlen verdünnt, sodaß die Lösungskonzentration 50–500 mg/l Nd^{3+} , Er^{3+} bzw. Gd^{3+} betrug. Beim Verdünnen entstehende Niederschläge lösen sich nach einiger Zeit wieder auf.

Die bei der ICP-Analyse störende Wirkung des sauren Aufschlußmediums wurde durch das Einführen eines inneren Standards (5 ppm Sc) unterdrückt. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß Sc der gleichen Abschwächung unterliegt wie die zu untersuchenden Elemente. Eichlösungen mit 100, 50, 5 und 0 ppm Dotierung, ebenfalls mit Sc als innerem Standard, zeigten einen linearen Zusammenhang zwischen der Lösungskonzentration und den Zählraten. Die bei den Analysen ermittelten Zählraten wurden dann über den inneren Standard korrigiert, und an Hand der Eichgeraden in die tatsächliche Lösungskonzentration umgerechnet. Diese Untersuchungen wurden mit einem automatischen ICP/5500-System der Fa. Perkin-Elmer durchgeführt. Durch Mehrfachbestimmungen konnte sichergestellt werden, daß die Abweichungen vom Mittelwert kleiner als 10% der bestimmten Menge sind.

4.2.3 Röntgenanalysen

Die Oxalate und Oxide wurden hinsichtlich ihres Phasenbestandes mit einem Röntgendiffraktometer Norelca Philips ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung mit Ni-Filter, 40 kV, 20 mA, 2°-Blenden) im Bereich $20^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ untersucht.

Aus der Verschiebung der Röntgenreflexe durch den Einbau der Dotierungen (Abb. 5) kann über die Gitterkonstante die Röntgendichte

des Mischkristalls ermittelt werden. Da die Aufspaltung von k_{α_1} und k_{α_2} der Cu-Strahlung erst bei Winkeln $2\theta > 45^\circ$ deutlich wird, wurden die Intensitätsmaxima von 11 Röntgenreflexen im Bereich $45^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ mit "step scan" mit $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$ -Schritten ermittelt. Zur Erhöhung der Auflösung im Rückstrahlbereich wurden zur Intensitätsverstärkung 5°-Blenden in den Strahlengang eingesetzt. Die exakte Winkellage des Diffraktometers wurde mit einem Si-Pulver überprüft. Um Reflexionswinkelverschiebungen durch Absorption und Exzentrizität der Probe zu verkleinern, wurde die wahre Gitterkonstante durch Extrapolation auf $2\theta = 180^\circ$ ermittelt. Die gemessenen Gitterkonstanten wurden gegen die Funktion $S = f(\theta)$ in Gl. 20 aufgetragen und linear auf $S = 0$ (entspricht $2\theta = 180^\circ$) extrapoliert (56). Die gemessenen Reflexe lagen übereinstimmend auf einer Geraden mit einer Korrelation $\geq 0,98$.

$$S = 1/2 \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (20)$$

Die Röntgengichte läßt sich mit dieser Gitterkonstanten berechnen, unter der Annahme, daß durch die Dotierungen ausschließlich Sauerstoffleerstellen gebildet werden.

$$S_{\text{theor.}} = \frac{1}{a^3 N} \sum n_i c_i MG_i \quad (21)$$

- n_i : Anzahl der Ionen pro Elementarzelle
 c_i : Konzentration der Ionen nach $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x^{3+}\text{O}_{2-x/2}$
 MG_i : Molekargewicht des Elements
 N : Avogadro-Konstante ($= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 a : durch Extrapolation ermittelter Gitterabstand

Diese Untersuchung wurde an Pulvern durchgeführt, die nach einer Temperaturbehandlung ($1150^\circ\text{C}/2\text{h}$) sehr schmale Reflexe im Diffraktometer zeigten.

Bei der Umwandlung der Oxalate wurde in Abhängigkeit von der Calcinationstemperatur das Wachstum der Kristallite* mit Fluoritstruktur

* Kristallite: Bereiche mit einheitlicher kristallographischer Orientierung in einem Teilchen.

untersucht. Wird von Gitterstörungen abgesehen, so führen kleine Kristallite (≤ 100 nm) zu einer Unschärfe (Verbreiterung) der Röntgenreflexe. Aus dieser Verbreiterung kann die Kristallitgrößenverteilung in einem Pulver berechnet werden.

Durch eine Entfaltung des gemessenen Röntgenreflexes mit einem Standard, der die Apparatefunktion des verwendeten Goniometers enthält, wird die tatsächliche den Reflex verbreiternde Funktion und daraus die Kristallitgrößenverteilung bestimmt. Zur numerischen Berechnung dieser Verteilung aus den Röntgenreflexen wurde ein von TOMANDL (76) entwickeltes Verfahren verwendet. Dazu wurden die 111, 200 und 220 - Reflexe von unterschiedlich calcinierten Pulvern ebenfalls mit "step scan" mit ca. 60 Schritten abgefahren und die innerhalb von 100 sec gezählten Impulse auf Lochstreifen festgehalten. Die oben beschriebene Auswertung erfolgte auf der institutseigenen Rechanlage mit dem Programm TORVF (77).

Als Standard diente ein Oxidpulver mit gleicher Zusammensetzung, das bei 1000°C calciniert wurde. Von diesem Pulver wurde angenommen, daß es frei von Gitterstörungen innerhalb der Kristallite ist und diese hinreichend gewachsen sind.

4.2.1 Teilchengrößenverteilungen

Die Teilchengrößenverteilungen der Oxalat- und Oxidpulver wurden in einem Lasergranulometer der Fa. CILAS untersucht (CILAS 715). In diesem Gerät werden in Flüssigkeiten dispergierte Pulver mit kohärentem Laserlicht durchstrahlt. Das Licht wird an den Pulverteilchen gebeugt und überlagert sich zu einem komplexen Beugungsbild. Die Lichtintensitätsverteilung in der Beobachtungsebene ist abhängig von der Teilchengrößenverteilung des Pulvers in der Suspension. Über die Funktion von AIRY kann aus der Lichtintensität und dem Beugungswinkel auf die Anzahl bzw. den Durchmesser der beugenden Teilchen zurückgerechnet werden. Die Intensitätsverteilung des Beugungsbildes wird mit einem aus 16 konzentrischen Zonen bestehenden lichtempfindlichen Detektor erfaßt und in eine normierte Volumenverteilung im Bereich von 1-196 μm umgerechnet. Die exakte Arbeitsweise dieses Geräts ist unter anderem mit monodispersen Latexkugeln untersucht worden (57).

Die von diesem Gerät erfaßte Größenverteilung kann aus Agglomeraten oder primären Teilchen bestehen. Das Gerät erlaubt eine Behandlung der Pulversuspension mit Ultraschall, sodaß durch die nach verschiedenen Zeiten gemessene Teilchengrößenverteilung die Bildung oder Auflösung von Agglomeraten beobachtet werden kann. Oberflächenaktive Substanzen, die der Dispergierungsflüssigkeit zugesetzt werden, können ebenfalls zu einer Veränderung der gemessenen Verteilung führen. Bei gut dispergierten Pulvern sollte sich deshalb nach einiger Zeit keine Veränderung der gemessenen Kurve ergeben. Bei Untersuchungen von Cer-Oxiden war dies nach 4 min Ultraschall in einer 0,001 m Na-Polyphosphat-Lösung erreicht.

Cer-Oxalate dagegen zeigten in der verwendeten Suspension (ebenfalls mit Na-Polyphosphatzusatz) ein stark instabiles Verhalten. Die Abnahme der Konzentrationszahl (interne Meßgröße) könnte auf eine chemische Anlösung der Pulver in der Suspension hinweisen. Ein Vergleich der Oxalatpulver ist unter diesen Bedingungen nur bei exakter Konstanthaltung der Dispergierungszeit und Ultraschallbehandlung möglich. Diese Einflüsse wurden durch schnelles Arbeiten und 1 min Ultraschall so klein wie möglich gehalten.

4.2.5 Thermoanalyse

Die Zersetzung der Oxalate wurde gravimetrisch mit einer TG-Apparatur der Fa. Perkin-Elmer* untersucht.

Bei diesem Verfahren wird das Gewicht einer Probe unter Temperatureinwirkung gemessen. Der dem Probengewicht proportionale Stromfluß durch eine Drehspule, die den Drehpunkt einer Waage darstellt, dient als TG-Signal. Die Änderung des Stromflusses bei Gewichtsänderungen ist dann das DTG-Signal, aus dem die gravimetrischen Effekte beim Auftrag gegen die Temperatur sehr genau ermittelt werden können. Der Gewichtsverlust bzw. die Zunahme des Gewichts wird besser aus den TG-Kurven ermittelt.

* Fa. Perkin-Elmer, Thermogravimetric Analyzer TGS-2

1–3 mg der Probe wurde jeweils in Sauerstoffatmosphäre bei Aufheizgeschwindigkeiten von 40 K/min zersetzt und die gravimetrischen Effekte gemessen. Aus den Kurvenverläufen der DTG-Messungen wurde durch Anlegen von Tangenten an die Untergrundlinie und die ansteigende Flanke des Reaktionspeaks der "Onset"-Punkt der Reaktion ermittelt. Alle Temperaturangaben wurden auf diese Weise erhalten.

4.2.6 Korngrößen der Keramik

Gesinterte Proben wurden in Araldit^R eingebettet und mit einer Schleifscheibe plangeschliffen. Anschließend wurden diese Proben mit Syton^R (Gemisch aus kolloidalen Kieselsäuren) poliert. Wegen der hohen chemischen Resistenz der CeO₂-Sinterkörper konnte die Mikrostruktur nur durch Anätzen mit sehr aggressiven Chemikalien sichtbar gemacht werden. Je höher die Dotierungskonzentration im CeO₂, desto schwieriger war es, mit heißer konz. HF die Proben anzuätzen. Bei Dotierungskonzentrationen größer 12 at% wurde deshalb mit den in Kap. 4.2.2 beschriebenen Aufschlußlösungen gearbeitet. Diese führten aber nicht nur zum Anätzen der Korngrenzen, sodaß einige Schliffe mit nicht einwandfrei sichtbaren Gefügen ausgewertet wurden.

Ablagerungen auf den Schliffen, die mitunter beim Ätzen entstehen, konnten leicht mit konz. HNO₃ entfernt werden. Die Schliffe wurden anschließend mit einem Lichtmikroskop fotografiert und 5000-fach vergrößert auf Papier abgezogen.

Die Korngrößenverteilungen der Gefüge wurden mit einem halbautomatischen computerunterstützten Bildanalysegerät ermittelt (IBAS, Fa. Kontron). Hier wurden 600 – 2000 Körner durch Umfahren mit einem Stift erfaßt und nach einem äquivalenten Kreisdurchmesser der Größe nach klassifiziert. An die so gemessenen Korngrößen kann bei der Auswertung eine Gauß-Verteilung angepaßt werden, deren Mittelwert in der vorliegenden Arbeit zum quantitativen Vergleich der Gefüge herangezogen wird.

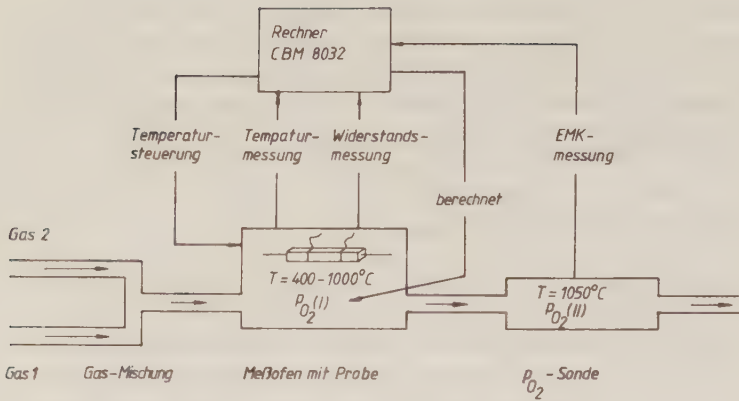


Abb. 10: Schematische Versuchsanordnung zur Messung der el. Leitfähigkeit unter kontrollierten Atmosphären

4.3 Leitfähigkeitsmessung unter kontrollierten Atmosphären und Temperaturen

Die Versuchsanordnung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken im Temperaturbereich 400 - 1000°C ist schematisch in Abb. 10 dargestellt.

Stickstoff und Luft bzw. Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden in geeigneten Mengen gemischt und in den Meßofen eingeleitet. In diesem abgeschlossenen Ofen befindet sich eine Halterung für die Leitfähigkeitsmessung. Nach Verlassen des Ofens wird das Gas in einem separaten Ofen bei konstanter Temperatur (1050°C) mit einer Sonde auf seine Zusammensetzung bzw. Sauerstoffpartialdruck untersucht. Mit einer solchen Anordnung ist es möglich, auch bei tieferen Temperaturen, bei denen mit ZrO_2 -Sauerstoffsonden keine Partialdrücke gemessen werden können, Leitfähigkeitsmessungen unter kontrollierten Atmosphären durchzuführen. Der im Meßofen herrschende O_2 -Partialdruck wird bei reaktiven Gasen (Gas-puffer) über die Gleichgewichtskonstanten ermittelt. Dabei wird dieser p_{O_2} entweder über die Zusammensetzung beim Mischen der Gase oder mittels

einer ZrO_2 - Sonde in einem externen Ofen berechnet. Bei nicht reaktiven Gasen sollte sich im Meßofen und externen Ofen der durch das Mißungsverhältnis festgelegte Partialdruck einstellen, ungeachtet eventuell vorhandener Lecks.

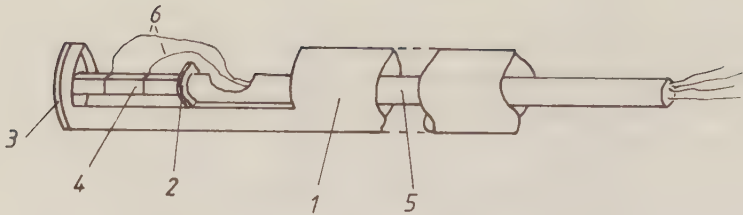
Die Effektivität dieser Anordnung wurde durch die Verwendung eines Mikrocomputers (CBM 3032) mit einem Interface erhöht, das es erlaubt, den Meßofen zu regeln, sowie die EMK der ZrO_2 - Sonde und die Leitfähigkeit der Proben zu messen. Alle Meßwerte wurden auf Kasette aufgezeichnet und nach Beendigung der Messung auf der institutseigenen Rechananlage ausgewertet. Die einzelnen Teile der Meßapparatur werden in den folgenden Kapiteln kurz beschrieben.

4.3.1 Meßofen

Als Ofen für die Leitfähigkeitsmessung diente ein 60 cm langer elektrisch beheizter Rohrofen (Fa. HAEREUS; Typ ROK 360) mit einem Innendurchmesser von ca. 30 mm. Auch bei 1000°C besitzt dieser Ofen eine 4 cm lange Zone mit nahezu konstanter Temperatur. Wegen der leichten Bearbeitbarkeit und sehr guten Strahlungsdurchlässigkeit wurden alle Einbauten aus Quarzglas gefertigt, obwohl damit die Maximaltemperatur auf 1000°C begrenzt werden mußte.

Ein 90 cm langes Rohr aus Quarzglas mit 25 mm Innendurchmesser diente als Schutzrohr. Ein durchbohrter Gummistopfen wurde als Verschluß und Gaseinlaß verwendet. Da am anderen Ende des Schutzrohrs die Halterung für die Leitfähigkeitsmessung eingeführt wurde, diente ein angeschmolzener Stutzen als Gasauslaß. Zur Dichtung zwischen Halterung und Schutzrohr wurden aus Kautschuk flexible schlauchartige Teile mit geeigneter Form verwendet. Diese Dichtungen haften ausgezeichnet auf Glas und zeigen mit einer Drahtschlinge angepreßt sehr geringe Leckraten. Auf diese Weise konnten auch gegeneinander bewegliche Teile abgedichtet werden.

Der Ofen wurde mit einem Thyristor-Regler in Verbindung mit einem PtRh-Pt-Thermoelement betrieben. Die Temperatursteuerung erfolgte über den Computer, sodaß beliebige Temperatur-Zeit-Abläufe vorprogrammiert abgefahren werden konnten. Die Temperatur konnte über längere Zeiträume auf $\pm 0,5$ K konstant gehalten werden.



- | | | | |
|---|-----------------------|---|----------------|
| 1 | aufgeschnittenes Rohr | 4 | Probe |
| 2 | beweglicher Stempel | 5 | Zuleitungsrohr |
| 3 | Rohrabschluß | 6 | Kontaktdrähte |

Abb. 11: Probenhalterung für Leitfähigkeitsmessung

4.3.2 Leitfähigkeitsmessung

Abb. 11 zeigt die aus Quarzglas gefertigte Halterung für die Leitfähigkeitsmessung. Sie besteht aus einem auf ca. 7 cm Länge aufgeschnittenen Rohr /1/, dessen Ende mit einem angeschmolzenen Quarzglasplättchen /3/ abgeschlossen ist. Die Probe /4/ wird über einen beweglichen Stempel /2/ und eine Feder am kalten Ende der Halterungeingespannt. Die Stromzuführungen an den Stirnseiten der Proben wurden durch dazwischengeklemmte Platin-Bleche realisiert, wobei die angeschweißten Zuführungsdrähte, wie auch die anderen el. Leitungen durch das Rohr des Stempels /5/ geführt wurden. Die Drähte für die Spannungskontakte /6/, die beim Probenwechsel aufgetrennt werden mußten, konnten durch inniges Verdrillen der Drahtenden widerstandsfrei verbunden werden. Mit einem PtRh-Pt-Thermoelement, das ebenfalls in dem beweglichen Zuleitungsrohr untergebracht war, wurde die Temperatur in unmittelbarer Nähe der Probe erfaßt.

Diese Halterung wurde in das Schutzrohr so eingeführt, daß sich die Probe in der Mitte der temperaturkonstanten Zone des Ofens befand. Mit der in Kap. 4.3.1 beschriebenen Methode wurde das Schutzrohr und die Halterung abgedichtet, das Ende des Stempels mit den Zuleitungsdrähten wurde mit Silikon gasdicht abgeschlossen.

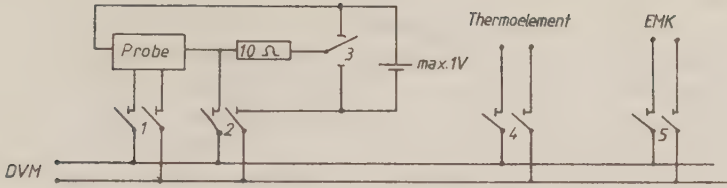


Abb. 12: Schaltung zur Messung der Leitfähigkeit

Für die Meßwerterfassung wurde ein hochauflösendes Digitalvoltmeter (DVM) verwendet, das über einen Kleinrechner ausgelesen werden konnte. Über verschiedene vom Rechner gesteuerte Relais wurden die zu messenden Spannungen an den Eingang des Meßgeräts gelegt. Der prinzipielle Aufbau der Schaltung ist in Abb. 12 dargestellt: In Ruhestellung wird die Probe über einen 10Ω Widerstand "kurzgeschlossen". Mit Relais 3 und 2 kann über den Spannungsabfall an diesem Widerstand der über die Probe fließende Strom I und über Relais 1 der Spannungsabfall ΔU gemessen werden. Dieser Meßvorgang dauert ca. 5 sec. Die Leitfähigkeit der Probe wird dann folgendermaßen ermittelt:

$$\sigma = \frac{I}{\Delta U} \cdot \frac{1}{b \cdot h} \quad (22)$$

- l : Abstand der Spannungskontakte
- b : Breite der Probe
- h : Höhe der Probe

Mit Testwiderständen im Bereich $0,5 \leq R \leq 10^7$ wurde die Meßanordnung überprüft. Bei der Untersuchung von keramischen Proben stellte sich heraus, daß zu hohe Ströme und Spannungen an der Probe bei kurzen Zeitintervallen zwischen zwei Messungen zu einem sehr starken Abfallen des Widerstands führt. Die Ursache wurde in der Reduktion der Probe durch Erwärmung und Elektrodenpolarisation (Kap. 3.1) vermutet. Durch die Begrenzung des Stromes und der Spannung auf maximal 1 mA bzw. 1 V konnte dieser Vorgang verhindert werden.

Der größte Fehler bei der Leitfähigkeitsmessung liegt vor, wenn bei tieferen Temperaturen die Probenwiderstände sehr hoch sind und deshalb die Ströme die Auflösungsgrenze des Meßgeräts erreichen. Messungen bei $I < 10^{-6}$ A wurden deshalb verworfen. Mit dieser Begrenzung und einer typischen Geometrie der Probe von $0,8 \times 0,2 \times 0,2 \text{ cm}^3$ beträgt der Fehler ca. 10% bei einer Leitfähigkeit $\sigma \sim 10^{-5} \text{ 1/(\Omega cm)}$. Bei höheren Temperaturen hängt der Fehler hauptsächlich von der Bestimmung der Probengeometrie ab. Durch gute Präparation (exakte orthogonale Form; Kap. 4.1.4), Bestimmung der Höhe und Breite mit einer Mikrometerschraube und Messung des Elektrodenabstandes mit einer Schublehre liegt der Fehler bei $\sigma > 10^{-3} \text{ 1/(\Omega cm)}$ bei 1-3 % des Meßwertes.

In vielen Vorversuchen wurde die Reproduzierbarkeit der Messung nach T und p_{O_2} -Wechseln untersucht. Auch nach dem Aus- und Wiedereinbau in die Halterung konnte unter den gleichen Bedingungen die alte Leitfähigkeit gemessen werden. Verschiedene Proben besaßen unter den gleichen Bedingungen bei gleicher Zusammensetzung nach der Dichtekorrektur (Kap. 3.2) ebenfalls identische Leitfähigkeiten.

4.3.3 Sauerstoffpartialdruckmessung

In einem externen Ofen wurde zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks von Gasen eine ZrO_2 -Sonde bei konstanter Temperatur betrieben. Wie Abb. 13 zeigt, wurde dazu ein CaO -stabilisiertes ZrO_2 -Rohr /1/ (Fa. Friedrichsfeld) mit 12 mm Außen- und 6 mm Innendurchmesser verwendet. Die äußere Elektrode /2/ an Luft ($p_{O_2} = 0,21$ bar) wurde mit 0,5 mm starkem Pt-Draht in der Mitte des Rohres /3/ aufgebracht, wobei der Draht mit Pt-Paste /4/ befestigt und mit Al_2O_3 -Röhrchen /5/ isoliert nach außen geführt wurde. Die innere Elektrode konnte durch Einschieben eines mit dünnem Pt-Draht (0,2 mm) /7/ umwickelten CSZ-Röhrchen /8/ realisiert werden, das ebenfalls mit Pt-Paste fixiert wurde. Die exakte Temperatur der Sonde konnte mit einem außen geführten Pallaplat-Thermoelement gemessen werden. Zur Abschirmung gegen äußere Felder diente eine geerdete Palladium-Folie, die von den Elektroden isoliert um die fertige ZrO_2 -Sonde gelegt wurde.

Mit dieser Anordnung kann über die Nernst'sche-Gleichung

$$EMK = \frac{R}{z F} \ln (p_{O_2}(I) / p_{O_2}(II)) \quad (23)$$

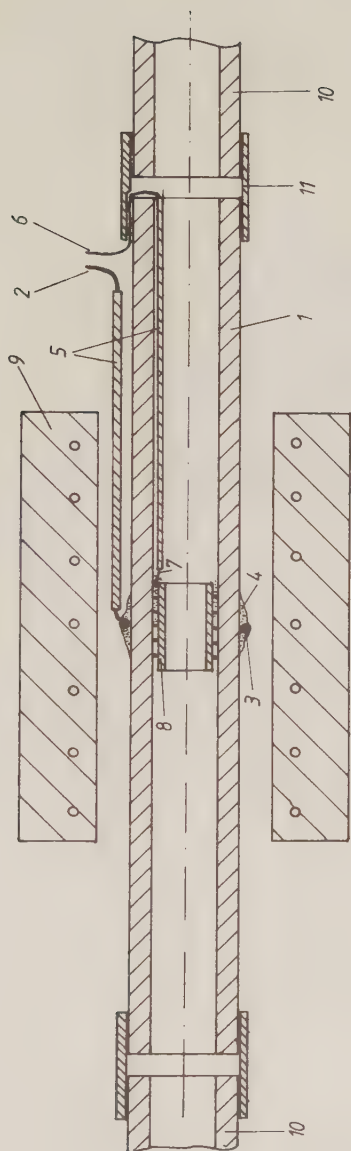
der im Inneren des Rohres herrschende Partialdruck

$$p_{O_2}(II) = \exp (- EMK / (T \cdot 2,154 \cdot 10^{-5})) \quad (24)$$

ermittelt werden, wenn die entsprechende EMK hochohmig gemessen wird.

4.3.4 Einstellung und Berechnung des Sauerstoffpartialdrucks

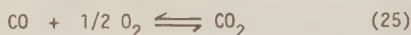
Die Einstellung von verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken im Temperaturbereich 400°C bis 1000°C wird durch die Tatsache erschwert, daß kleine Sauerstoffpartialdrücke nur durch chemische Gleichgewichte in begrenzten Partialdruckbereichen eingestellt werden können. Gleichgewichte wie z.B. H_2/H_2O , CO/CO_2 zeichnen sich gegenüber Feststoffpuffern (z.B. FeO/Fe_2O_3 , Ni/NiO u.a.) dadurch aus, daß durch einfache Veränderung des



- | | | | |
|---|---|----|---|
| 1 | CaO-stabilisiertes ZrO_2 -Rohr | 7 | gewickelte innere Elektrode |
| 2 | Anschluß äußere Elektrode | 8 | CSZ-Röhrchen zur Befestigung der inneren Elektrode |
| 3 | Pt-Draht für äußere Elektrode | 9 | Ofen |
| 4 | Pt-Metallisierung | 10 | Angeschlossene Glasrohre |
| 5 | Al_2O_3 -Schutzröhrchen für Pt-Drähte | 11 | PVC-Verbindungsstück
(Abschirmung aus Palladium zur Übersicht weggelassen) |

Abb. 13: Aufbau der Durchflußsonde zur PO_2 -Messung

Mischungsverhältnisses der Gase der Sauerstoffpartialdruck verändert werden kann. Ein solcher Gaspuffer, der sich für Messungen an dotiertem CeO_2 eignet, stellt die Mischung CO/CO_2 dar, die bei erhöhten Temperaturen folgendes Gleichgewicht bildet:



Zwischen N_2 /Luft und CO/CO_2 -Mischungen entsteht bei $T < 950^\circ\text{C}$ ein p_{O_2} -Bereich, der mit diesen Gasen nicht abgedeckt werden kann. Da die Reduktion von dotiertem CeO_2 erst im Bereich der CO/CO_2 -Mischungen auftritt, stört diese Lücke kaum.

Sehr niedrige Sauerstoffpartialdrücke mit hohen CO -Konzentrationen müssen vermieden werden, da zum einen durch die SiO -Bildung das Platin der Kontakte angegriffen wird, zum anderen Kohlenstoff aus dem Boudouard-Gleichgewicht Gl.26 entstehen kann.



Die zeitliche Konstanz des p_{O_2} , vor allem bei starker Verdünnung eines Reaktionspartners, ist abhängig vom konstanten Mischungsverhältnis der Gase. Zur Regulation der Mischungen und des Gesamtflusses V diente eine Glasapparatur, die in Abb. 14 schematisch dargestellt ist. Über 2 Sätze verschiedener Kapillaren konnten nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz

$$V / t = \frac{\Delta p}{8 \eta l} r^4 \quad (27)$$

aus dem Druckunterschied Δp definierte Mengen an Gas mit der Viskosität η miteinander gemischt werden. Der Druckunterschied wurde mit Flüssigkeitsmanometern gemessen. Die genauen Volumenströme durch jede Kapillare wurden durch die Bestimmung der Kapillarkonstanten r^4/l (l = Länge, r = Radius der Kapillare) gemessen. Somit konnten Gasmischungen mit genau bekannten Mischungsverhältnissen und Volumenströmen hergestellt werden.

Bei der Verwendung von N_2 /Luft - Gemischen im Bereich $8 \cdot 10^{-5} < \text{p}_{\text{O}_2} < 0,21$ bar kann angenommen werden, daß mit der Sonde ermittelte Partialdrücke mit dem im Meßofen übereinstimmen, wenn nicht durch Lecks Sauerstoff in

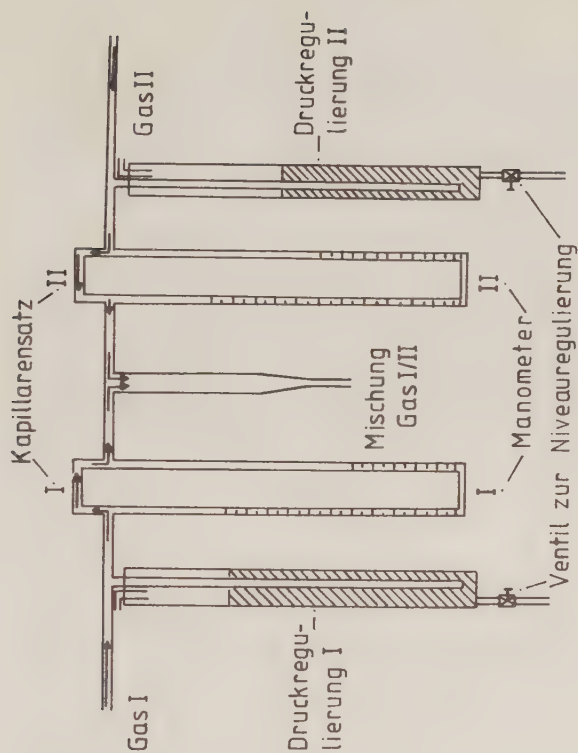


Abb. 14: Schematischer Aufbau der Gasmischanlage
(vereinfacht nach NAFZIGER (58))

die Leitungen eindringen kann. Dies wurde durch die Verwendung von Glasrohren in Verbindung mit möglichst kurzen PVC-Schlauchstücken verhindert (Abb. 13).

Mit CO/CO₂-Mischungen ergeben sich jedoch unterschiedliche Partialdrücke an der Sonde und in dem Meßofen. Der über der Sonde herrschende Sauerstoffpartialdruck kann über die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante der Gl.25 sowohl aus der verwendeten bekannten Gasmischung oder über den extern gemessenen p_{O₂} ermittelt werden. Die Gleichgewichtskonstanten für Temperaturen zwischen 400 und 1000°C wurden durch lineare Extrapolation mit in (59) angegebenen Daten berechnet.

Beide Methoden zeigten eine gute Übereinstimmung, obwohl folgende Einschränkungen gemacht wurden:

- 1) p_{CO} + p_{CO₂} = 1, d.h. auch bei extremen Mischungsverhältnissen wurden keine fremden Gase (z.B. N₂, O₂, ..) berücksichtigt.
- 2) wegen der relativ hohen Strömungsgeschwindigkeit des Gases wurde angenommen, daß bei hohen Temperaturen das Gas das gleiche Mischungsverhältnis besitzt wie bei Raumtemperatur, d.h. der p_{O₂} wird nur über die Gleichgewichtskonstante der Gl.25 bestimmt.

Mit dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich aus Gl.25:

$$K(T_1) = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}(T_1)} = \frac{1}{vv \cdot p_{O_2}^{1/2}(T_1)} \quad (28)$$

mit vv = p_{CO}/p_{CO₂} = Partialdruckverhältnisse der Gase.

Zur Umrechnung auf zwei verschiedene Temperaturen ergibt sich dann:

$$p_{O_2}(T_2) = \left(\frac{K(T_1)}{K(T_2)} \right)^2 \cdot p_{O_2}(T_1) \quad (29)$$

Der p_{O₂} der Mischung bei einer Temperatur ergibt sich aus:

$$p_{O_2}(T_1) = 1 / (vv^2 \cdot K(T_1)^2) \quad (30)$$

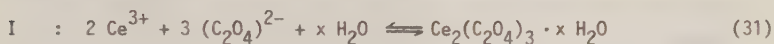
Über die ZrO₂-Sonde konnte mit diesen Gleichungen ständig der p_{O₂} im Meßofen über den angeschlossenen Kleinrechner (Abb. 10) überwacht werden.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Herstellung dotierter CeO_2 - Keramik

5.1.1 Herstellung dotierter Cer - Oxalate

Bei der gemeinsamen Fällung der Nitrate reagieren die 3- und 4-wertigen Cerionen (Serie I und Serie II + III) nach folgenden Reaktionsgleichungen:

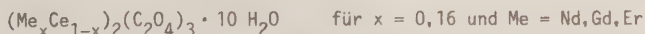


Da die Dotierungen immer in 3-wertiger Form vorliegen, reagieren diese nach Gl. 31. Werden zur Fällung ausschließlich 3-wertige Ionen verwendet, so kann angenommen werden, daß die in den Ausgangslösungen vorhandene homogene Mischung der Metallkationen auch bei der gemeinsamen Fällung erhalten bleibt. Bei einer Mischung aus 3- und 4-wertigen Ionen (3-wertige Dotierung und 4-wertige Cer-Lösung) können jedoch die unterschiedlichen Reaktionsschritte zu einer Verringerung der Homogenität führen.

5.1.1.1 Phasenbestand

Die in dem Oxalat vorliegenden Phasen wurden mit dem Röntgendiffraktometer untersucht, wobei zum Vergleich Oxalate der reinen Dotierungen hergestellt und in die Untersuchung mit einbezogen wurden.

Das reine Nd-Oxalat konnte an Hand der ASTM-Kartei als $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden. Das Beugungsdiagramm dieser Verbindung ist fast identisch mit dem von Nd16-, Gd16- und Er16-Oxalat, sodaß folgende Mischkristallbildung mit der Struktur des Nd-Oxalats angenommen werden kann:



Eine geringfügige Verschiebung der Reflexe bei diesen dotierten Oxalaten wird auf die unterschiedlichen Ionenradien der Dotierungen zurückgeführt (analoger Vorgang wie beim dotierten Oxid, Kap. 5.1.2.4).

Die Röntgenspektren der Oxalate mit kleineren Dotierungskonzentrationen (2-8 at%) stimmen sehr gut mit dem hergestellten undotierten Cer-Oxalat überein, dessen Beugungsdiagramm nach der ASTM-Kartei mit dem ebenfalls monoklinen $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ teilweise identisch ist. Deshalb wird hier eine Mischkristallbildung mit der Struktur des Cer-Oxalats angenommen.

5.1.1.2 Teilchengrößen und Morphologie

Der prinzipielle Vorgang, der bei der gemeinsamen Fällung zum Entstehen des Oxalat-Niederschlags führt, ist die Reaktion der Metallkationen mit den Oxalatmolekülen. Die feste Phase wird durch das Wachsen von stabilen Keimen gebildet, wobei die treibende Kraft der Energiegewinn bei der Anlagerung weiterer Ionen ist. Keimbildung und Keimwachstum führen zur Morphologie und Teilchengröße der primären Teilchen. Diese können durch eine Zusammenlagerung mehr oder weniger feste Agglomerate bilden.

Wie Abb. 15 und Abb. 16 zeigen, ist die Morphologie und Teilchengröße von der verwendeten Ausgangslösung abhängig:

Serie I: Mit 3-wertigen Cer-Ionen gefällte Pulver enthalten gut dispergierte stäbchenförmige Teilchen (borkenartig), die bis zu $10 \mu\text{m}$ lang sein können (Abb. 15)

Serie II + III: Mit 4-wertigen Cer-Ionen werden zwei verschiedene Teilchenarten gebildet: Zum einen liegen Agglomerate mit würfel- oder plättchenförmigen primären Teilchen vor, die meist größer als $10 \mu\text{m}$ sind. Zum anderen werden diskret vorliegende plättchenförmige Teilchen gefunden, mit Kantenlängen von ca. $10 \mu\text{m}$ und wenigen μm Dicke. Die plättchenförmige Struktur selber deutet auf eine anisotrope Anlagerungswahrscheinlichkeit der Ionen an vorhandene Teilchen hin. Die unterschiedlichen Teilchengrößen in Abb. 16 (Agglomerate und Plättchen) können dadurch zustande gekommen sein, daß die großen Plättchen aus kleinen gewachsen sind, die am Beginn der Fällung gebildet wurden.

Da die plättchenförmigen Teilchen bei Serie II + III auch nach der Calcination im Oxid vorhanden sind (Kap. 5.1.2.2) und zu ungünstigen Formgebungseigenschaften führen, wurden die Oxalate bis zu 6,5 h in Äthanol

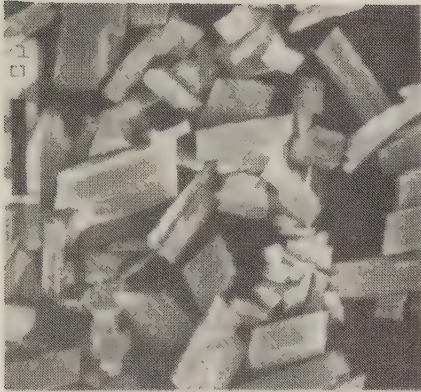


Abb. 15:
REM - Pulveraufnahme von
undotiertem Ceroxalat
aus Cer(III)nitrat (Serie I)
ungemahlen

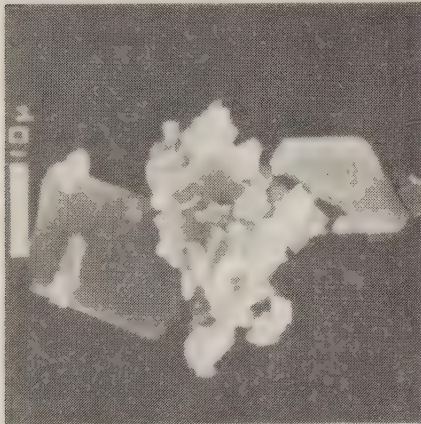
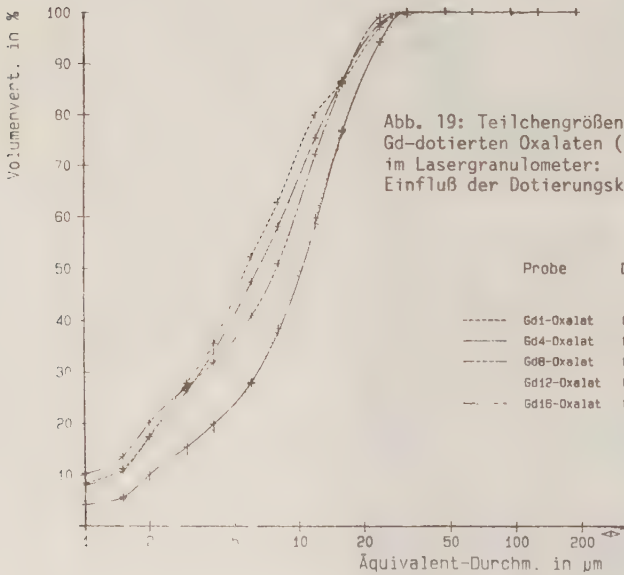
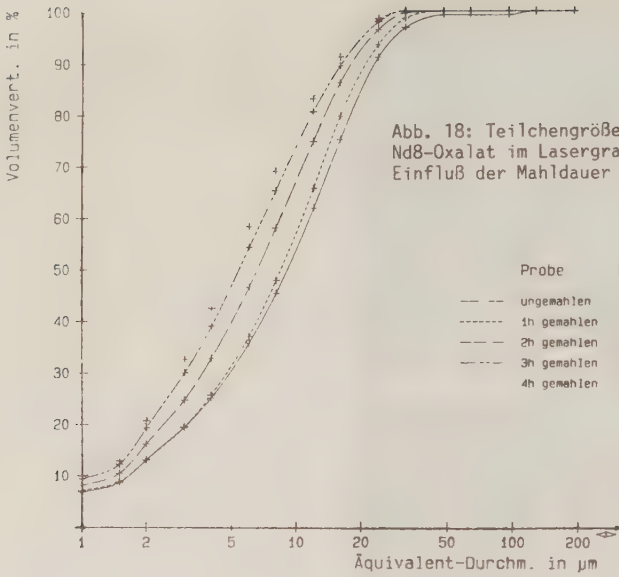


Abb. 16:
REM - Pulveraufnahme von
undotiertem Ceroxalat
aus Ammoniumcer(IV)nitrat
(Serie II)
ungemahlen



Abb. 17:
REM - Pulveraufnahme von
8 at% Nd-Oxalat
aus Ammoniumcer(IV)nitrat
(Serie III)
5 h gemahlen



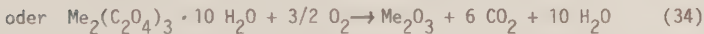
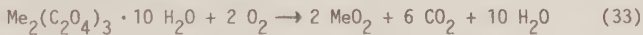
gemahlen. Der Einfluß der Mahldauer auf die Teilchengrößenverteilung ist in Abb. 18 am Beispiel eines Nd8-Oxalats gezeigt. Mit 4 h Mahlung kann die mittlere Teilchengröße von 10 µm um die Hälfte auf 5 µm verkleinert werden, wobei der Feinanteil steigt.

Obwohl der Mahlprozeß die Teilchengröße stark verändert, wird in dem gemahlenen Oxalat die ursprüngliche Plättchenform gefunden (Abb. 17), das Pulver ist insgesamt jedoch wesentlich feiner geworden.

In dem gemahlenen Oxalat ist der Einfluß der Dotierungskonzentration auf die Teilchengrößenverteilung erkennbar, wie Abb. 19 an 6,5 h gemahlenem Gd-dotiertem Oxalat zeigt. Die mittlere Teilchengröße nimmt mit wachsender Dotierungskonzentration zu. Gd12- und Gd16-Oxalat unterscheiden sich kaum, setzen sich aber deutlich von den übrigen Verteilungen ab: Sie sind wesentlich gröber ($d_{50} \sim 10 \mu\text{m}$) und besitzen einen geringeren Feinanteil. Die in Kap. 5.1.1.1 festgestellte strukturelle Besonderheit der höherdotierten Oxalate wirkt sich offensichtlich auch auf die Morphologie und Teilchengrößenverteilung aus.

5.1.1.3 Thermische Umwandlung

Bei der thermischen Zersetzung in die Oxide zerfallen die Oxalate unter oxidierenden Bedingungen nach folgender Gleichung unter Abgabe von Wasser und Kohlendioxid:



Gleichung 33 beschreibt die Umwandlung in ein 4-wertiges, Gleichung 34 in ein 3-wertiges Oxid.

Diese Umwandlungen wurden an verschiedenen dotierten und undotierten Oxalaten im Temperaturbereich zwischen 20 und 800°C mit TG-Untersuchungen verfolgt. Dabei lassen sich 2 Gruppen von Oxalaten unterscheiden (Abb. 20 und 21):

- 1) Nd-, Er-, Gd-Oxalat: Die Oxalate der reinen Dotierungselemente wandeln sich über mehrere Stufen in die Oxide um, wobei die letzte Umwandlung erst bei $T > 600^{\circ}\text{C}$ abgeschlossen ist.
- 2) Ce-, Nd16-, Gd16-, Er16-Oxalat: Umwandlung ins Oxid verläuft über 2 Stufen, wobei die letzte bei $T < 400^{\circ}\text{C}$ stattfindet.

Die dotierten Oxalate zeigen ein Umwandlungsverhalten, das mit dem des reinen Cer-Oxalats zu vergleichen ist. Die Dotierungen bewirken eine geringfügige Erhöhung der letzten Umwandlungstemperatur, wobei keine gravimetrischen Effekte nachgewiesen werden konnten, die auf Reste von reinem Dotierungsoxalat hindeuten. Somit ist zu vermuten, daß die dotierten Oxalate Mischkristalle bilden, die ein dem Cer-Oxalat ähnliches Umwandlungsverhalten besitzen. Es ist damit sicher- gestellt, daß alle hergestellten dotierten Oxalate durch die Calcina- tion bei 500°C vollständig ins Oxid umgewandelt werden können.

Aus dem bei der Zersetzung auftretenden Gewichtsverlust kann die Zusammensetzung der Oxalate abgeschätzt werden. Die Gegenüberstellung von Gewichtsverlusten von theoretischen aus der Literatur bekannten Oxalatverbindungen und dem gemessenen Gewichtsverlust zeigt Tab. 6.

Bei allen Oxalaten zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den be- rechneten Werten. Er-Oxalat zeigt als einzige Verbindung einen zu klei- nen Gewichtsverlust, es kann aber trotzdem bei allen Verbindungen der Einbau von $10 \text{ H}_2\text{O}$ pro Formeleinheit angenommen werden.

Tabelle 6: Umwandlungsverhalten von reinen und dotierten Oxalaten

Oxalat	letzte Umwandlungs- temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Gewichtsverlust gemessen in %	Gewichtsverlust berechnet in % mit $x \text{ H}_2\text{O}$	
Nd	621	54,5	54,1	10
Gd	626	53,2	52,2	10
Er	662	47,4	58,5	18
			50,8	10
Ce	321	52,0	52,5	10
Nd16	385	53,5	52,7	10
Gd16	368	52,8	52,4	10
Er16	379	53,5	52,2	10

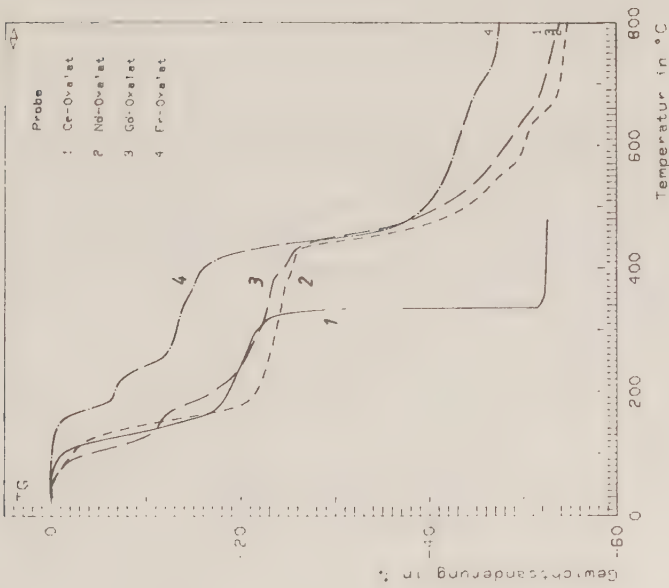


Abb. 20: TG-Kurven von Ce-, Nd-, Gd- und Er-Oxalat
(1-3 mg Probengewicht, 40 K/min, TGS-2
Perkin-Elmer)

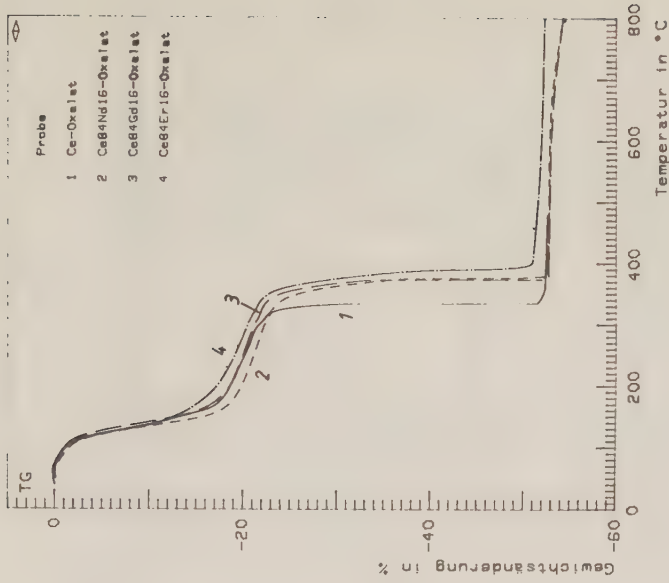


Abb. 21: TG-Kurven von Ce-, Nd₁₆-, Gd₁₆- und
Er₁₆-Oxalat (1-3 mg, 40 K/min, TGS-2
Fa. Perkin-Elmer)

5.1.2 Dotierte Cer-Oxid Pulver

Die Oxalate wurden bei 500°C oder 700°C nach dem in Kap. 4.1.1.4 beschriebenen Verfahren in die Oxide überführt. Als Rohstoff für die Herstellung dotierter CeO_2 -Keramik sind die Eigenschaften dieser Oxidpulver hinsichtlich Phasenbestand, chemischer Zusammensetzung und Teilchengrößen untersucht worden.

5.1.2.1 Phasenbestand

Die bei der Calcination entstandenen Oxide wurden mit einem Röntgendiffraktometer hinsichtlich ihres Phasenbestandes untersucht. Stellvertretend für andere Pulver, die genau das gleiche Verhalten zeigten, sei das Entstehen des Oxids an Nd8 in Abb. 22 gezeigt. Wie bei den TG-Untersuchungen vermutet, liegt nach dem letzten exothermen Effekt bereits das Oxid vor. Die Diffraktometeraufnahme eines bei 400°C calcinierten Oxalats zeigt die für die Fluoritphase typischen Reflexe, die auf Grund der geringen Kristallitgröße noch stark verbreitert sind. Bei Untersuchungen von OVERS (55) an einem Gd18 wurde die komplette Umwandlung in die Fluoritphase mit extrem verbreiterten Reflexen schon bei 250°C beobachtet.

Mit Diffraktometeraufnahmen mit extremen Empfindlichkeiten konnte das Vorliegen von weiteren Phasen nicht beobachtet werden, bei allen untersuchten Proben lag die kubische Fluoritstruktur vor. Die Mischkristallbildung mit Dotierungen konnte durch das Verschieben der Reflexionswinkel in Abhängigkeit vom Dotierungselement und Konzentration beobachtet werden. Dieser Effekt wurde zur Bestimmung der theoretischen Dichte in Kap. 5.1.2.4 verwendet.

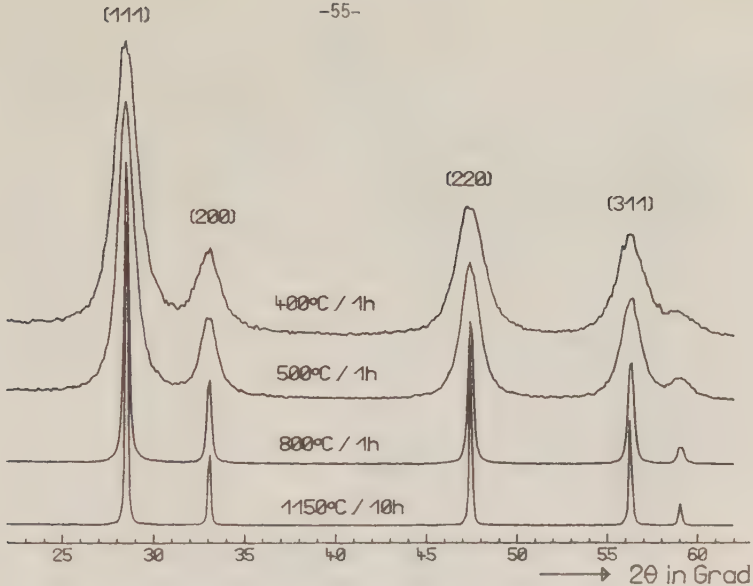


Abb. 22: Röntgenbeugungsdiagramme von Nd8 zwischen $22^\circ \leq 2\theta \leq 62^\circ$, bei 400, 500, 800 und 1150°C calciniert

5.1.2.2 Kristallitgrößenverteilung

Die bei 400°C und 500°C calcinierten Oxalate zeigen in Abb. 22 sehr stark verbreiterte Reflexe auf Grund der kleinen Kristallitgröße nach der thermischen Umwandlung. Das Wachstum dieser Kristallite bei Erhöhung der Calcinationstemperatur ist in Abb. 23 für ein undotiertes CeO_2 -Pulver der Serie I dargestellt. Bei 400 und 500°C liegen die mittleren Kristallitgrößen mit 7,2 nm bzw. 8,1 nm noch sehr nahe beieinander, während bei 600°C mit 24,7 nm ein deutliches Kristallitwachstum einsetzt. Die bei 800°C ermittelte Verteilung besitzt einen relativ großen Fehler, da die Verbreiterung der gemessenen Reflexe gering ist und von der Güte des Standards beeinflusst wird. Sie zeigt aber deutlich das starke Anwachsen der mittleren Kristallitgröße (113 nm). Da die kleinsten primären Teilchen in einem bei 500°C calcinierten Pulver in der Größenordnung von $1\mu\text{m}$ liegen (Abb. 26), sind diese polykristallin.

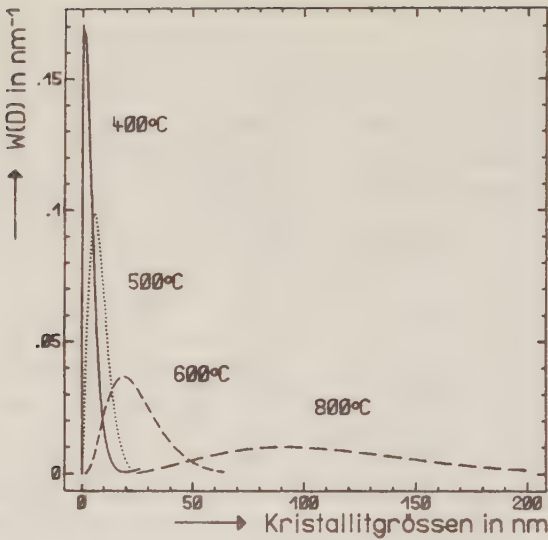


Abb. 23: Kristallitgrößenverteilungen von undotiertem CeO_2 (Serie I) bei 400, 500, 600 und 800°C berechnet aus dem 200-Reflex

5.1.2.3 Teilchengrößen und Morphologie

Die Teilchengrößenverteilungen der dotierten Cer-Oxide sind in Abb. 24 und 25 abgebildet. Ein Vergleich der mit 16 at% dotierten Nd-, Gd- und Er-Oxide (Abb. 25) zeigt eine nahezu identische Verteilung, sodaß sich die verschiedenen Dotierungselemente nicht auf die Teilchengrößen auswirken.

Die mit steigender Dotierungskonzentration gemessenen Oxide (Abb. 24) zeigen in der Reihenfolge Nd2, Nd8 und Nd16 eine Zunahme der mittleren Teilchengröße (4 – 8 μm). Dies wurde auch schon bei den Oxalaten beobachtet (Abb. 19), wobei die Teilchengröße aber insgesamt ein wenig größer war.

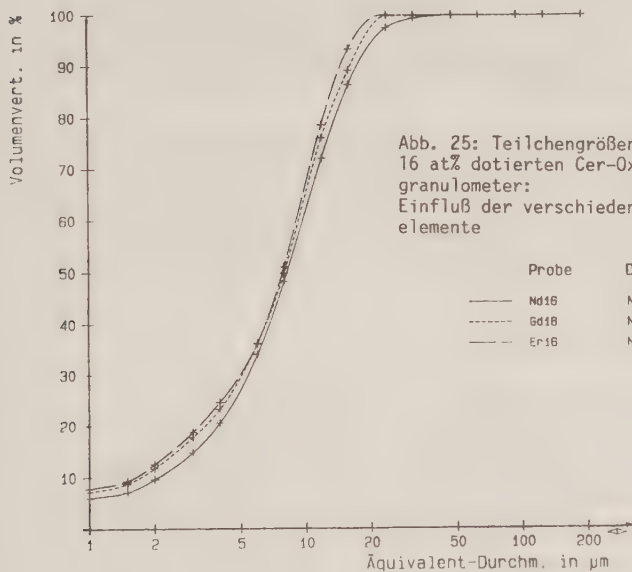
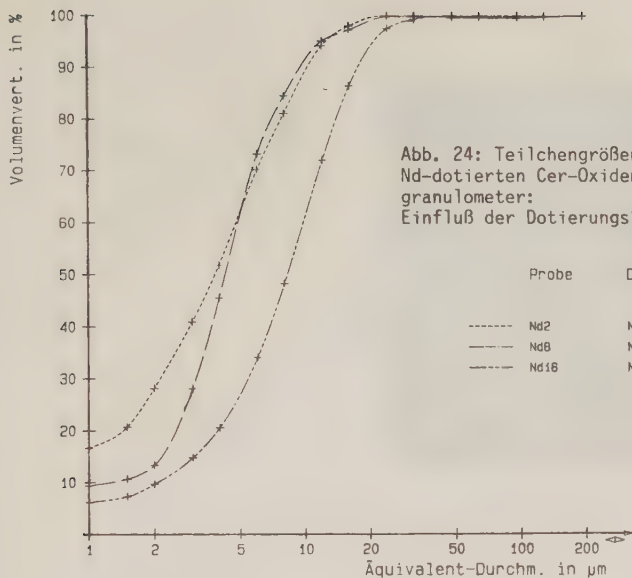




Abb. 26:
REM-Pulveraufnahme von
Nd8-Oxid, bei
500°C/1h calciniert

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Nd8 (Abb. 26), das bei 500°C/1h calciniert wurde, zeigt im Vergleich mit dem dazugehörigen Oxalat (Abb. 17) eine geringfügige Verkleinerung der Teilchengröße. Im Oxid selber sind aber immernoch die plättchenförmigen Teilchen zu finden, so daß im Wesentlichen die Morphologie von der Calcination unbeeinflusst bleibt.

Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu Untersuchungen von OVERS (55), der eine Abnahme der Partikelgröße um 2 Größenordnungen durch die Calcination beobachtete. Auch bei Versuchen mit extrem hohen Aufheizgeschwindigkeiten konnte ein Explodieren der Oxalatteilchen bei der exothermen Reaktion nicht erreicht werden.

5.1.2.3 Chemische Zusammensetzung

Die exakte chemische Zusammensetzung der dotierten Oxid-Pulver wurde mit der ICP-AES-Methode bestimmt. Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt Abb. 27 und Tab. 7 als Gegenüberstellung von gemessener und vorgegebener Dotierungskonzentration in at%. In den mit wenig Gd dotierten CeO_2 -Pulvern wurden bis zu 23% zu viel Dotierung ermittelt, während bei großen Dotierungskonzentrationen die gemessenen Werte unter der Sollkonzentration lagen.

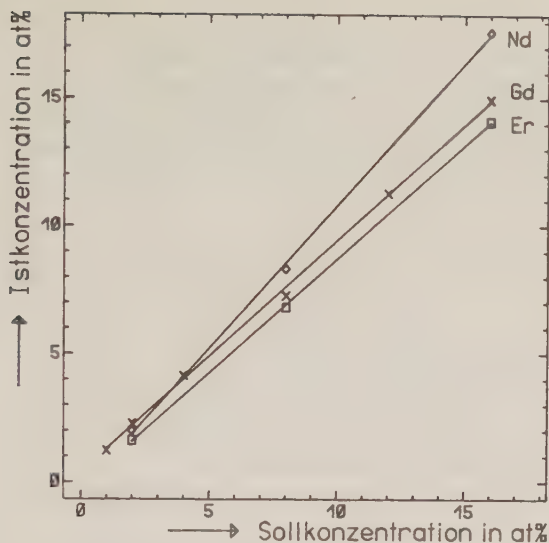


Abb. 27: Vergleich der Soll- und Istkonzentrationen in at% aus Tab. 7

Tab. 7: Vergleich der Soll- und Istkonzentration der Dotierungen in at%, ermittelt mit ICP-AES

Element	Sollkonzentration	Istkonzentration	in %
Gd	1	1,23	23
	1	1,23	23
	2	2,28	14
	2	2,16	8
	2	2,30	15
	4	4,16	4
	8	7,28	-9
	8	7,36	-8
	12	11,28	-6
	16	14,96	-6.5
	16	14,56	-9
Nd	2	1,99	-.4
	8	8,32	4
	16	17,6	10
Er	2	1,62	-19
	8	6,82	-15
	16	14,1	-12

Nd₂ besitzt zwar die vorgegebene Konzentration, mit steigender Dotierungskonzentration wurde aber zu viel Dotierung ermittelt. Die Erdotierten Oxide besitzen generell zu wenig Dotierung. Da bei den gefundenen Abweichungen kein systematischer Fehler vorliegt, sind die vorhandenen Abweichungen auf das Zusammenwirken der folgenden Fehler zurückzuführen:

- 1) Von den Herstellerangaben abweichende Zusammensetzung der Ausgangssubstanzen
- 2) Fehler beim Herstellen und Abmessen der Nitratlösungen führen zu einem falschen Cer/Dotierungs-Verhältnis
- 3) Unterschiedliche Löslichkeiten der Oxalate (62) bei der gemeinsamen Fällung, beim Auswaschen des Filtrats oder beim Mahlen
- 4) Flüchtigkeit einer Komponente bei der Calcination
- 4) Fehler beim Aufschluß für die ICP-Messung oder bei der Zugabe des Vergleichsstandards

Neben den genannten Punkten spielt bei der gemeinsamen Fällung eine Vielzahl von apparativen Parametern (Temperaturen, Zutropfgeschwindigkeit, Verweildauer etc.) eine Rolle, die nur eine begrenzte Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Oxalate zulassen. Nur mit wesentlich größerem analytischen und zeitlichen Aufwand kann eine noch bessere Übereinstimmung von Soll- und Ist-Konzentration erreicht werden. Deshalb wird die gemessene Zusammensetzung bei den elektrischen Messungen berücksichtigt, wobei aber die gewählte Nomenklatur beibehalten wird.

5.1.2.4 Röntgendichte

Das Einführen von Dotierungen in die Fluoritstruktur des reinen Cer-Oxids bewirkt je nach Ionenradius des Dotierungselements eine Kontraktion oder Dilatation des Gitters (vgl. Abb. 5). Die damit verbundene Volumenänderung der Einheitszelle führt zu einer Dichteänderung der Oxidpulver und der daraus hergestellten Keramik. Aus der röntgenographisch ermittelten Gitterkonstante wird für jede Zusammensetzung nach dem in Kap. 4.2.3 beschriebenen Verfahren die Röntgendichte bestimmt. Dabei wird vorausgesetzt, daß zur Ladungskompensation in der Fluoritstruktur ausschließlich Sauerstoffleerstellen gebildet werden. In einigen Untersuchungen (30, 63-65), bei denen verschiedene Ladungskompensationsmechanismen miteinander verglichen werden, wurde immer das Sauerstoffleerstellenmodell verifiziert. Dazu wird die röntgenographisch ermittelte Dichte, die das Kompensationsmodell beinhaltet, mit der pyknometrisch bestimmten Dichte verglichen.

Die Röntgendichte und damit auch die theoretische Dichte von reinem CeO_2 wird in der Literatur mit $7,22 \text{ g/cm}^3$ (66) und $7,20 - 7,22 \text{ g/cm}^3$ (60) angegeben. Bei dieser Untersuchung wurde eine theoretische Dichte von $7,198 \text{ g/cm}^3$ ermittelt, sie liegt damit an der unteren Grenze der Literaturwerte. Diese Verschiebung ist zum einen darauf zurückzuführen, daß für exakte Strukturuntersuchungen die verwendete Meßmethode zu ungenau ist (besser Debye-Scherrer oder Guinier-Verfahren), zum anderen durch Verunreinigungen mit Fremdkationen das Gitter leicht aufgeweitet ist.

Der Einfluß der Dotierung auf die Röntgendichte im Konzentrationsbereich von 1 - 16 at% ist in Abb. 28 dargestellt. Gd^{3+} und Nd^{3+} , die einen größeren Ionenradius als Ce^{4+} besitzen (vgl. Tab. 3), führen zu einem Aufweiten der Fluoritstruktur und damit zu einer Abnahme der Dichte. Zwischen Dichte und Dotierungskonzentration besteht ein linearer Zusammenhang. Die Gd-dotierten Pulver zeigen nur eine geringe Dichteabnahme, da der Ionenradius von Gd^{3+} und Ce^{4+} fast identisch ist.

Dieser lineare Zusammenhang wird bei Er-dotierten Pulvern, bei denen die Dichte wegen des kleineren Ionenradius der Dotierung zunimmt, nicht

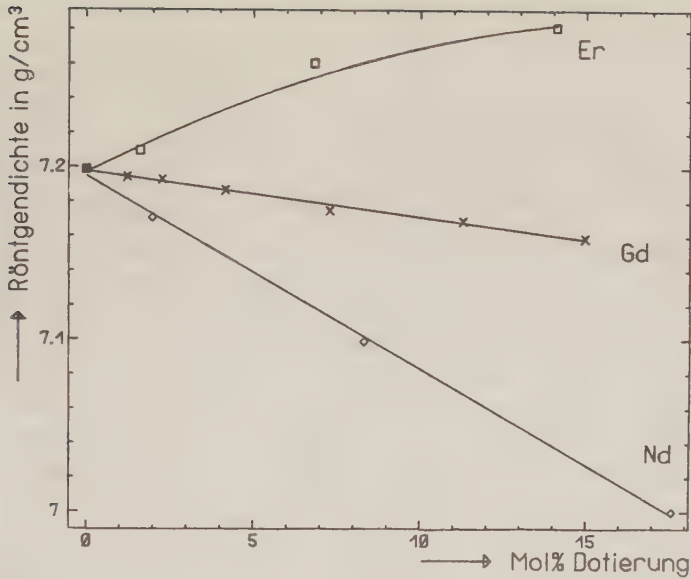
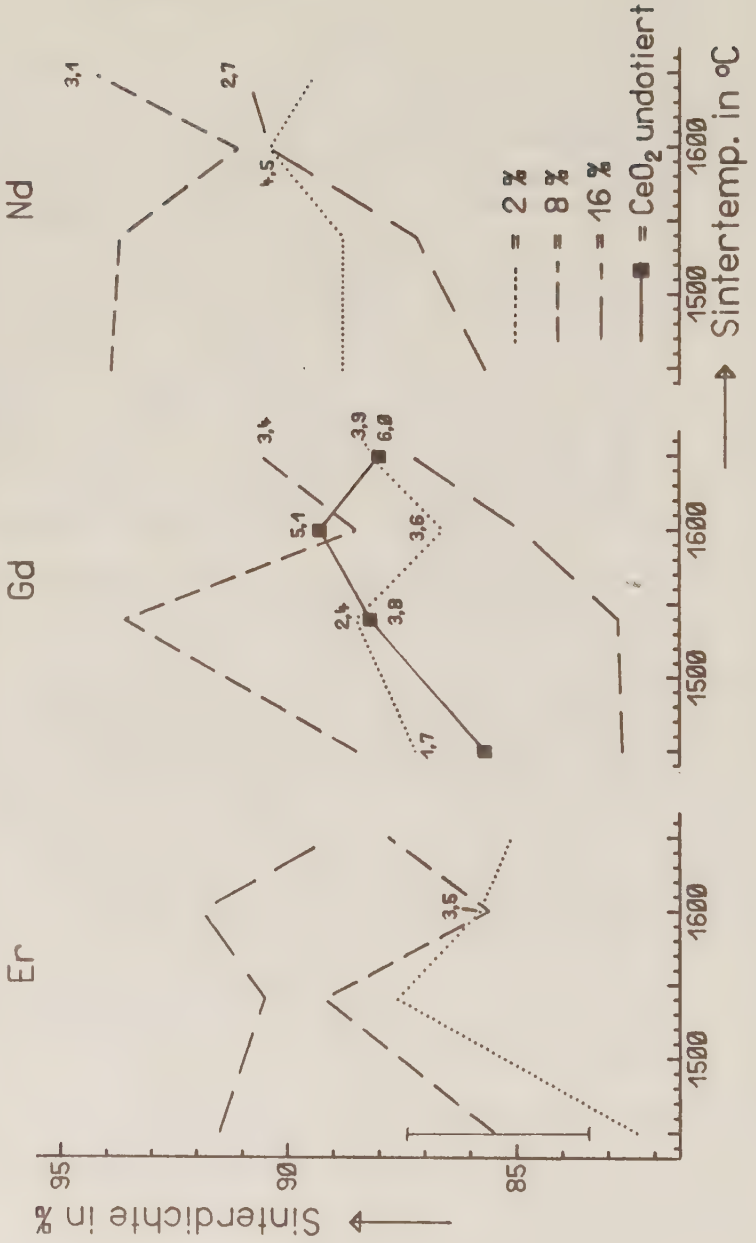


Abb. 28: Röntgendichte von Er-, Gd- und Nd-dotiertem Cer-Oxid in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration

gefunden. Bei höheren Dotierungskonzentrationen wird die Dichteabnahme geringer. Da bei Er16 immer noch die Fluoritstruktur gefunden wird, kann die Änderung der Gitterstruktur nicht die Ursache sein. Es muß vielmehr angenommen werden, daß die Kontraktion des Gitters nur begrenzt möglich ist. Wie in Kap. 2.2 beschrieben, liegt im Falle des CeO_2 die Fluoritstruktur an der unteren Grenze des Gittertyps, sodaß sich die Anionen untereinander berühren. Bei einer weiteren Substitution von Ce^{4+} durch Er^{3+} können die Anionen nicht noch näher zusammenrücken, sodaß sich die Gitterkonstante nicht mehr ändert.

Abb. 29: Sinterdichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur für Er-, Gd- und Nd-dotiertes CeO_2 bei 2 h Haltezeit. Die Zahlen an den Meßpunkten geben die mittlere Korngröße wieder



5.1.3 Sinterverhalten

Die für die Leitfähigkeitsmessungen hergestellten Preßlinge besitzen eine Rohdichte von $48 - 50\% \pm 2\%$. Unter Berücksichtigung der komplizierten Geometrie (Stäbchen) sind die Proben ausreichend vorverdichtet.

Die Proben wurden bei Temperaturen zwischen 1450°C und 1650°C und verschiedenen Haltezeiten gesintert, wobei 1 - 2 Stäbchen pro Brand nicht ausreichten, eine befriedigende Statistik hinsichtlich der erreichten Sinterdichten durchzuführen. Obwohl sich dadurch ein großer Fehlerbalken ergibt, sind am Beispiel für 2 h Haltezeit die erreichten Dichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur in Abb. 29 aufgetragen. Aus den Ergebnissen lassen sich trotzdem Tendenzen ablesen. Die unterschiedlichen Ionenradien der Dotierungen wirken sich auf das Kornwachstum und die Verdichtung der Proben aus.

Undotiertes CeO_2 zeigt einen leichten Anstieg der Dichte mit zunehmender Sintertemperatur, wobei ein Anwachsen der Korngröße beobachtet werden kann. Die größte Dichte beträgt ca. 89% bei $5\text{ }\mu\text{m}$ mittlerer Korngröße. Das Einführen von Dotierungen bewirkt bei allen Proben eine Verringerung des Kornwachstums. In der Reihe Nd, Gd, Er ist eine geringfügige Abnahme der Korngröße erkennbar. Die Verdichtung der dotierten Proben unterscheidet sich gegenüber undotiertem CeO_2 folgendermaßen:

- 1) Er ($r_{\text{Er}}^{3+} < r_{\text{Ce}}^{4+}$): bis 8 at% ergeben sich etwas kleinere oder gleiche Enddichten, mit 16 at% deutlich bessere Verdichtung
- 2) Gd ($r_{\text{Gd}}^{3+} < r_{\text{Ce}}^{4+}$): mit 2 at% ein mit reinem CeO_2 vergleichbares Verhalten, bei 8 at% ein deutlicher Anstieg in der Sinterdichte. Bei 16 at% ein drastischer Abfall in der Dichte, wobei das Dichtemaximum innerhalb des Sinterintervalls nicht erreicht wurde.
- 3) Nd ($r_{\text{Nd}}^{3+} < r_{\text{Ce}}^{4+}$): Für die verschiedenen Dotierungen wird ein ähnlicher Einfluß auf die Dichte wie bei Gd-Dotierungen beobachtet, (Nd8 beste Verdichtung), sie liegt aber insgesamt um 2 - 3% höher.

Die Unterschiede in den Gefügen sei an einer Serie von REM-Aufnahmen in Abb. 30 bis 32 gezeigt. Der starke chemische Angriff, der zur Verdeutlichung der Gefüge beim Ätzen der Proben auch die Porenstruktur beein-

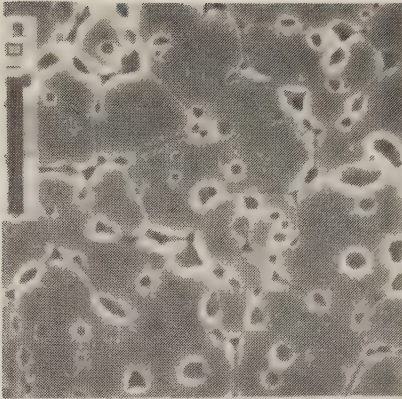


Abb. 30:
REM - Aufnahme von
undotierter CeO₂-Keramik
1540°C/2h

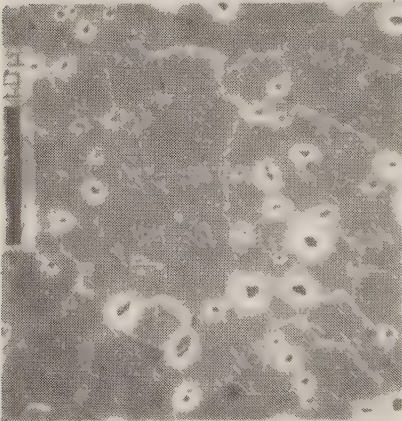


Abb. 31:
REM - Aufnahme von
Nd₂-Keramik
1540°C/2h

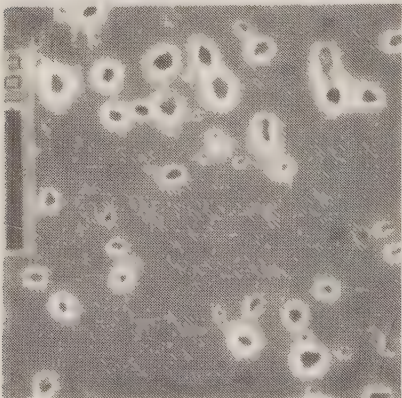


Abb. 32:
REM - Aufnahme von
Nd₁₆-Keramik
1540°C/2h

fließt, ist am deutlichsten am undotierten CeO_2 zu sehen.

Die REM-Aufnahmen der Keramiken (Abb. 30 – 32) zeigen an den Poren weiße Ränder. Diese sind auf el. Aufladungen an den abgerundeten Kanten (dünnere Au-Auflage) zurückzuführen, die eine Änderung des Kontrastes bewirken. Bei $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ zeigen die Gefüge von CeO_2 , Nd2 und Nd16 die Abnahme der mittleren Korngröße von ca. 5 auf $2,7\text{ }\mu\text{m}$. Damit ist sichergestellt, daß die für die el. Untersuchungen ausgewählten Proben, die bei 1550°C bis 1600°C gesintert waren und Dichten zwischen 86 und 92% aufwiesen, sich in ihrer Mikrostruktur nicht grundlegend voneinander unterscheiden. Eine Optimierung der Sinterdichten für alle präparierten Oxidpulver war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Höhere Dichten können auch mit diesen synthetischen Pulvern erreicht werden, wenn Formgebungsprozeß und Sinterung gut aufeinander abgestimmt sind. Abb. 33 zeigt mit undotiertem CeO_2 - Pulver aus Serie I hergestellte Keramik, die bis zu 97% Dichte bei 1700°C erreichte.

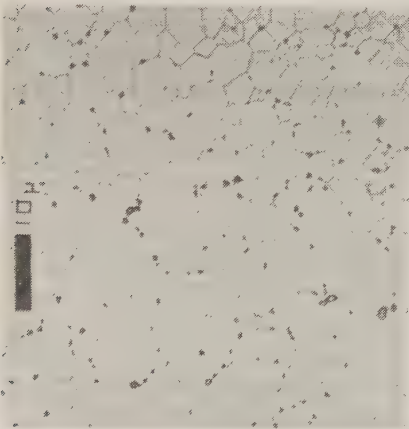


Abb. 33:
Lichtmikroskopische Aufnahme
von undotiertem CeO_2 (Serie I)
 $\rho \sim 97\%$, $1700^\circ\text{C}/1\text{h}$, O_2 -Atmosphäre

5.2 Elektrische Untersuchungen

Für die Leitfähigkeitsuntersuchungen wurden Proben mit Dichten von 89% bis 93% und mittleren Korngrößen von 2,5 – 5 μm ausgewählt und wie in Kap. 4.1.4 beschrieben für die Messungen vorbereitet. Nach dem Einbau der Proben in die Meßvorrichtung wurde der Ofen gasdicht abgeschlossen und aufgeheizt. Die Leitfähigkeitsmesswerte in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur stellen Mittelwerte von 5 – 10 Einzelmessungen dar. Da die Standardabweichungen von den Mittelwerten nur ca. 3 – 5 % betragen, werden sie der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

5.2.1 Gleichgewichtseinstellung bei Leitfähigkeitsmessungen

Bei der Messung der el. Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur an unstöchiometrischen Verbindungen wie CeO_2 müssen zeitabhängige Vorgänge bei der Veränderung der Umgebung berücksichtigt werden. Deshalb wurde die Reaktion der Probenleitfähigkeit auf die systematische Veränderung der einzelnen Einflußparameter untersucht.

5.2.1.1 Temperaturänderungen

Mit Rücksicht auf den Versuchsaufbau wurden keine Untersuchungen mit sprunghaften Temperaturänderungen im Meßofen durchgeführt, sondern nur Gradienten bis zu 200 K/h zugelassen. An Luft zwischen 400 und 950°C folgt die el. Leitfähigkeit einer Temperaturänderung nahezu verzögerungsfrei. Unter den gewählten Bedingungen zeigen die Proben reine Ionenleitung (Kap. 5.2.2.1) und die über die Dotierung eingebrachte Sauerstoffleerstellenkonzentration bestimmt die el. Leitfähigkeit. Temperaturabhängige Reaktionsgleichgewichte, wie die Bildung oder die Dissoziation von Assoziaten (Gl. 8,9), beeinflussen zwar die Ladungsträgerkonzentration (freie Sauerstoffleerstellen), was sich aber auf die Messung nicht auswirkte. Nach Gl. 3 ist auch die Ladungsträgerbeweglichkeit eine temperaturabhängige Größe. Hier sollten sich aber konstante Leitfähigkeiten nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts in der Probe messen lassen.

Unter reduzierenden Atmosphären kann CeO_2 elektronische Leitfähigkeit besitzen (Kap. 5.2.2.1), wobei das Gleichgewicht, das die Nichtstöchiometrie beschreibt (Gl. 10), ebenfalls temperaturabhängig ist. Da unter reduzierenden Bedingungen bei den Experimenten keine Temperaturwechsel vorgenommen wurden, konnte auf eine Überprüfung verzichtet werden.

5.2.1.2 Sauerstoffpartialdruckänderungen

Stellvertretend für andere Temperaturen, bei denen ähnliche Kurvenverläufe gemessen wurden, zeigt Abb. 34 die Änderung des Probenwiderstandes beim zyklischen Wechsel des p_{O_2} bei 700°C einer Nd8-Probe. An Luft ist die Probe ionenleitend (Kap. 5.2.2.1) während sie in einem Gemisch von CO/CO_2 mit einem p_{O_2} von 10^{-17} atm reduziert wird. Die dabei auftretende Widerstandsänderung kann deshalb auf die nun vorherrschende elektronische Leitfähigkeit zurückgeführt werden.

Die starke p_{O_2} -Änderung führt zu einem allmählichen Einstellen auf einen neuen Widerstandswert, wobei die Geschwindigkeit von der Richtung abhängt: von oxidierend auf reduzierend stellt sich das Gleichgewicht schnell ein und nimmt jedesmal den gleichen Wert an. In umgekehrter Richtung ist die Gleichgewichtseinstellung auf einen neuen p_{O_2} langsamer und erreicht mit zunehmender Zahl an p_{O_2} -Wechseln den ursprünglichen Widerstandswert erst nach sehr langen Wartezeiten.

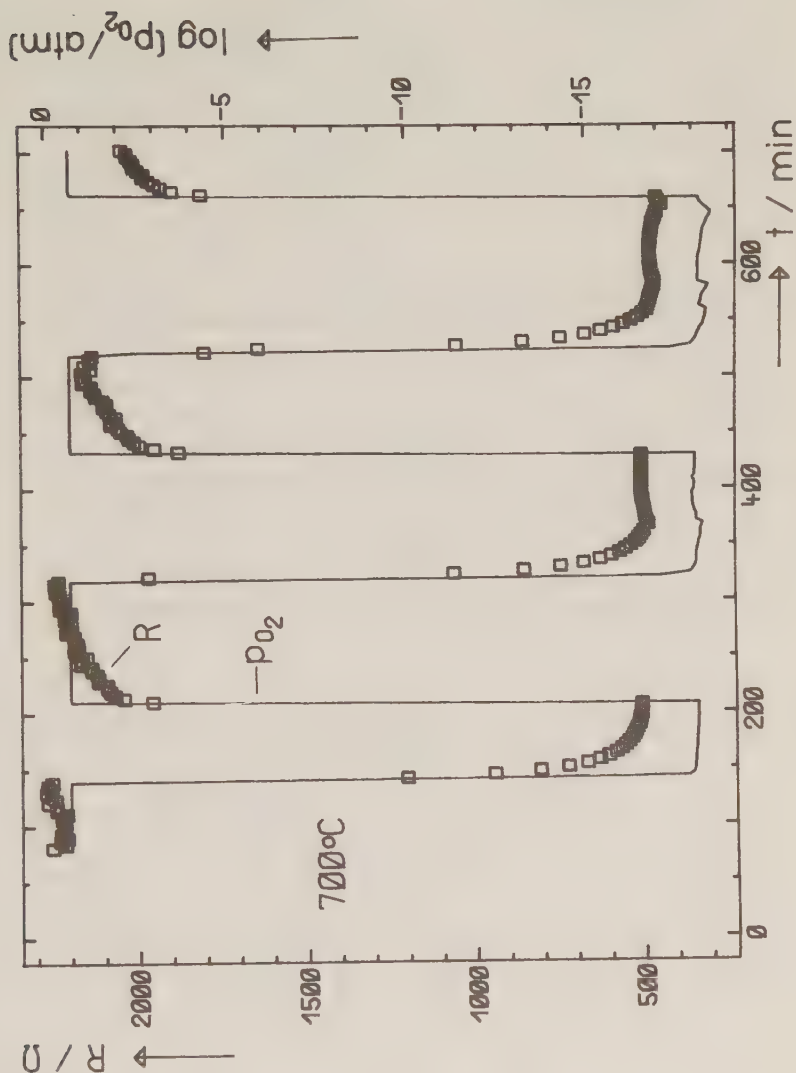
Beim p_{O_2} -Wechsel setzt sich die Probe nach Gl. 10 ständig ins Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre, indem Sauerstoff ins Gitter ein- bzw. ausgebaut wird. Dazu ist eine zeitabhängige Diffusion von Sauerstoff notwendig, die hier auch von der Richtung der p_{O_2} -Änderung abhängt. Dabei können unterschiedliche Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff an der Korngrenze und im Korninneren zu unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten führen. So ist nach WANG (51) die Korngrenze auf Grund veränderter Dotierungskonzentration leichter reduzierbar und zeigt Anreicherungen von Verunreinigungen wie SiO_2 (EL ADHAM (52)), die die Leitfähigkeit beeinflussen.

Wie erwähnt, wird mit zunehmender Anzahl an Atmosphärenwechseln der ursprüngliche Widerstand erst nach sehr langen Zeiten erreicht. Dieser

Vorgang wurde auch von SCHMALZRIED (67) beobachtet und als sehr träge Umwandlung von Ce_2O_3 in CeO_2 interpretiert. BEVAN und KORDIS (29) konnten an undotiertem CeO_2 zeigen, daß unter reduzierenden Atmosphären bei $T > 636^\circ\text{C}$ eine Fluoritphase der Zusammensetzung $\text{CeO}_{1.82}$ mit einer sehr langsamen Gleichgewichtseinstellung existiert.

Bei Leitfähigkeitsmessungen in reduzierenden Atmosphären kann mit relativ kurzen Einstellzeiten gerechnet werden, wenn die Atmosphäre schrittweise vom Oxidierenden ins Reduzierende verändert wird. Bei Temperaturen zwischen 600 und 900°C hatte bei kleinen p_{O_2} -Änderungen der gemessene Widerstand der Probe nach ca. 60 min einen konstanten Wert, sodaß nach dieser Wartezeit mit den Messungen begonnen wurde.

Abb. 34: Durch zyklischen p_{O_2} -Wechsel erreichte Widerstandsänderung
bei 700°C von Nd₈



5.2.2 Elektrische Leitfähigkeit von dotierter und undotierter

 CeO_2 - Keramik

Am Beispiel von Gd8 ist in Abb. 35 der Einfluß von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck auf die elektrische Leitfähigkeit dargestellt. Jeweils bei 500, 600, 700 und 900°C wurde mit N_2 /Luft und CO/CO_2 -Mischungen der p_{O_2} schrittweise erniedrigt, wobei zwischen $3 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-10} (900°C) bzw. 10^{-23} atm (500°C) mit den verwendeten Gasen keine zeitlich konstanten Sauerstoffpartialdrucke eingestellt werden konnten (vgl. Kap. 4.3.4).

Wie die gemessene Kurve bei 700°C zeigt, setzt sich die Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom p_{O_2} aus zwei Bereichen zusammen. Zwischen Luft und 10^{-16} atm zeigt die Probe Ionenleitfähigkeit, wie an dem konstanten σ -Wert erkenntlich ist. Bei noch kleineren Partialdrücken steigt die gemessene Leitfähigkeit erst langsam an und mündet dann in eine Gerade mit der Steigung von ca. $-1/4$ ein, die nach Gl. 10 auf eine elektronische Leitfähigkeit hinweist. Beim Anlegen von Tangenten an beide Leitfähigkeitsbereiche ergibt sich ein Schnittpunkt, in dem beide Leitfähigkeitsmechanismen den gleichen Wert haben ($\sigma_e = \sigma_i$). Diesem Punkt mit $t_1 = 0,5$ (Kap. 2.3.3) ist ein Sauerstoffpartialdruck zugeordnet, der im Folgenden mit $p_{\text{O}_2}^*$ bezeichnet wird. Bei kleineren Partialdrücken als $p_{\text{O}_2}^*$ ist die Probe hauptsächlich elektronenleitend und für Anwendungen als Festkörperelektrolyt ungeeignet.

Tab.8 zeigt den bei verschiedenen Temperaturen aus Abb. 35 ermittelten $p_{\text{O}_2}^*$ und die Steigungen bei der Elektronenleitfähigkeit. Mit sinkender Temperatur liegt $p_{\text{O}_2}^*$ bei immer kleineren Partialdrücken, so daß die Probe bei 500°C den breitesten ionenleitenden Bereich zeigt. Bei 500 und 600°C wird im elektronischen Leitungsbereich eine zunehmende Abweichung von der erwarteten Steigung $-1/4$ festgestellt. Es wird vermutet, daß sich bei den tieferen Temperaturen und den relativ hohen Strömungsgeschwindigkeiten das reaktive Gasgemisch nicht in dem Gleichgewicht befindet, das für diese Temperatur berechnet wurde. So wurden im elektronischen Leitungsbereich bei tieferen Temperaturen zu kleine p_{O_2} -Werte ermittelt, wodurch man zu flache Steigungen erhält.

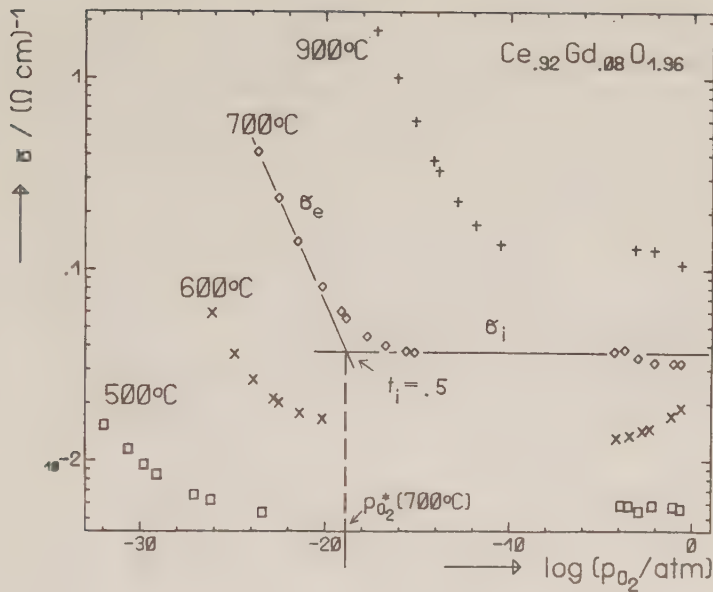


Abb. 35: p_{O_2} -Abhängigkeit der el. Leitfähigkeit bei 500, 600, 700 und 900°C von Gd₈ mit vereinfachter Bestimmung von $p_{O_2}^*(700^\circ\text{C})$, bei dem $t_i \sim 0,5$ ist.

Tabelle 8 : Aus Abb.35 bestimmte Partialdrücke, bei denen $t_i = 0,5$ ($p_{O_2}^*$) und $t_i = 0,99$ (abgeschätzt) ist, und Steigungen der e^- Elektronenleitung bei 500, 600, 700 und 900°C

	$t_i = 0,5$	$t_i = 0,99$	Steigung
900	$2 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-10}$	-1/4,5
700	$1,5 \cdot 10^{-19}$	$1 \cdot 10^{-15}$	-1/4,4
600	$8 \cdot 10^{-24}$	$1 \cdot 10^{-20}$	-1/5
500	$3 \cdot 10^{-30}$	$4 \cdot 10^{-24}$	-1/10,5

Für die Anwendung eines Festelektrolyten in Brennstoffzellen oder als Sauerstoffsonde muß $p_{O_2}^*$ bei möglichst reduzierenden Atmosphären liegen. Die Verschiebung von $p_{O_2}^*$ zu kleineren Partialdrücken kann entweder durch eine Erhöhung von σ_i oder durch eine verminderte elektronische Leitfähigkeit σ_e erreicht werden. Beide Möglichkeiten sind vor allem auf die in Gl. 17 eingesetzten Aktivierungsenergien zurückzuführen. Deren Veränderung nämlich bewirkt bei einem konstanten t_i eine Verschiebung der ionischen und elektronischen Leitungsbereiche. Bessere Eigenschaften lassen sich dabei einerseits mit kleineren Werten für die Aktivierungsenergie der Sauerstoffionenbeweglichkeit E_m und andererseits mit großen Werten für die Elektronenbeweglichkeit E_e und der aus der Fehlordnungsgleichung (Gl.10) hergeleiteten Energie E_j erzielen. Der Einfluß von Dotierungen und deren Konzentration auf diese Parameter wird in den folgenden Kapiteln gezeigt.

5.2.2.1 Einfluß der Dotierung auf die elektronische Teilleitfähigkeit

Abb. 36a und Abb. 36b zeigen einen Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit von unterschiedlich dotierten CeO_2 -Proben in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Dabei wurde in Abb. 36a bei konstanter Dotierungskonzentration das Dotierungselement und in Abb. 36b nur die Dotierungskonzentration verändert.

Undotiertes CeO_2 liegt im gesamten p_{O_2} -Bereich reduziert vor mit reiner Elektronenleitfähigkeit. Damit zeigt reines CeO_2 ein ähnliches Verhalten wie TiO_2 , das auf Grund dieser Eigenschaft als p_{O_2} -abhängiges Widerstandsmaterial zur p_{O_2} -Bestimmung in Verbrennungsgasen verwendet werden kann. (69,70). Während TiO_2 auch bei 700°C noch merkliche Abweichungen von der reinen Elektronenleitfähigkeit besitzt (p-Leitung oder Ionenleitung) (71), zeigt CeO_2 ausschließlich elektronische Leitfähigkeit (Abb. 36). Zu diesem Leitungsmechanismus führt jeweils die gleiche Fehlorderungsreaktion (Gl.10), so daß für die oben genannte Anwendung die Eigenschaften der Wirtssysteme eine Rolle spielen. Im Vergleich zu TiO_2 besitzt CeO_2 eine höhere Leitfähigkeit (71), als p_{O_2} -abhängiges Widerstandsmaterial ist aber eine möglichst schnelle Gleichgewichtseinstellung bei p_{O_2} -Wechseln entscheidend. Dafür muß das Oxid auf der einen Seite einen möglichst großen Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff besitzen, auf der anderen Seite müssen die Diffusionswege möglichst kurz sein. Dies wird beim "TiO₂-Sensor" mit einer sehr porösen Keramik realisiert (kurze Diffusionswege), in die zur Erhöhung der Leitfähigkeit Metallteilchen eingelagert sein können. Die Herstellung eines solchen Sensors aus reinem CeO_2 wurde nicht weiterverfolgt, da dies nicht Ziel der vorliegenden Untersuchungen war.

Werden über Dotierungen Sauerstoffleerstellen in das CeO_2 eingebracht, so wird die elektronische Teilleitfähigkeit erst dann beobachtet, wenn sie die Größenordnung der ionischen Leitfähigkeit erreicht oder größer als diese wird. Dabei kann festgestellt werden, daß dann die Leitfähigkeit mit der des undotierten CeO_2 identisch ist. In diesem Bereich haben die Dotierungskonzentration und die verschiedenen Dotierungselemente keinen Einfluß auf die elektronische Leitfähigkeit, die durch die Fehlorderungsreaktion in Gl. 10 verursacht wird. Im Gegensatz zu anderen Arbeiten, die für undotiertes CeO_2 bei diesen Temperaturen durch andere

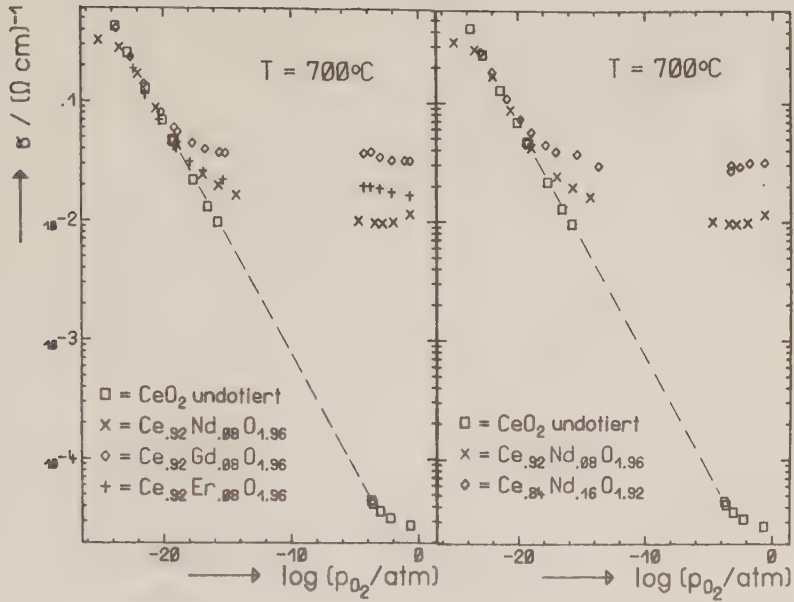


Abb. 36: Leitfähigkeit von dotiertem und undotiertem CeO_2 in Abhängigkeit vom p_{O_2} a) verschiedenen Dotierungselemente b) unterschiedliche Dotierungskonzentration (700°C)

Fehlordnungsreaktionen verursachte Leitfähigkeiten (unterschiedliche Steigungen) gemessen haben (64,72), werden hier bei dotiertem und undotiertem CeO_2 im elektronischen Leitungsbereich die gleichen Leitfähigkeiten gemessen. Da bei anderen Temperaturen (Anhang A) genau das gleiche Verhalten ermittelt werden konnte, werden auch die Aktivierungsenergien E_l und E_e nicht beeinflusst. Deshalb kann festgestellt werden, daß der im vorhergehenden Kapitel definierte $p_{\text{O}_2}^*$ nur über die Aktivierungsenergie der Ionenbewegung E_m verändert werden kann. Zur Charakterisierung von $p_{\text{O}_2}^*$ sind damit Leitfähigkeitsmessungen an Luft ($p_{\text{O}_2} = 0,21$) vollkommen ausreichend, da unter diesen Bedingungen die dotierten Proben ionenleitend sind.

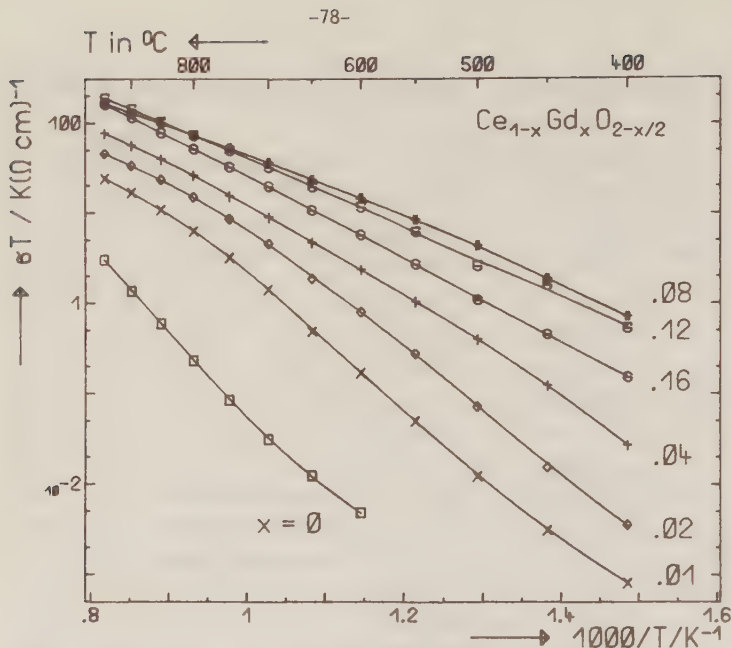


Abb. 37: Arrheniusplot der Ionenleitfähigkeit an Luft für Gd-dotierte CeO_2 -Proben zwischen 400 und 950°C

5.2.2.2 Einfluß der Dotierungen auf die ionische Teilleitfähigkeit

Abb. 37 zeigt als Arrheniusplot die Ionenleitfähigkeit der Gd-dotierten CeO_2 -Proben. Da sich für Nd- und Er-dotierte Proben ähnliche Kurven ergeben, sind diese in Anhang B abgebildet.

Die unterste Kurve zeigt die Leitfähigkeit des undotierten CeO_2 . Wie aus Abb.36 ersichtlich war, muß für $T > 700^\circ\text{C}$ mit einer elektronischen Leitfähigkeit gerechnet werden. Unterhalb dieser Temperatur, an der ein leichter Knick einen Übergang des Leitungsmechanismus anzeigt, ist die Probe durch Verunreinigungen oder Eigenfehlordnung ionenleitend. Folglich ist in ersterem Falle der Knick ein Maß für den Verunreinigungsgrad des verwendeten CeO_2 , wobei die Anwendung als pO_2 -abhängiges Widerstandsmaterial durch die Verwendung von noch reinerem CeO_2 zu tieferen Temperaturen ausgeweitet werden könnte.

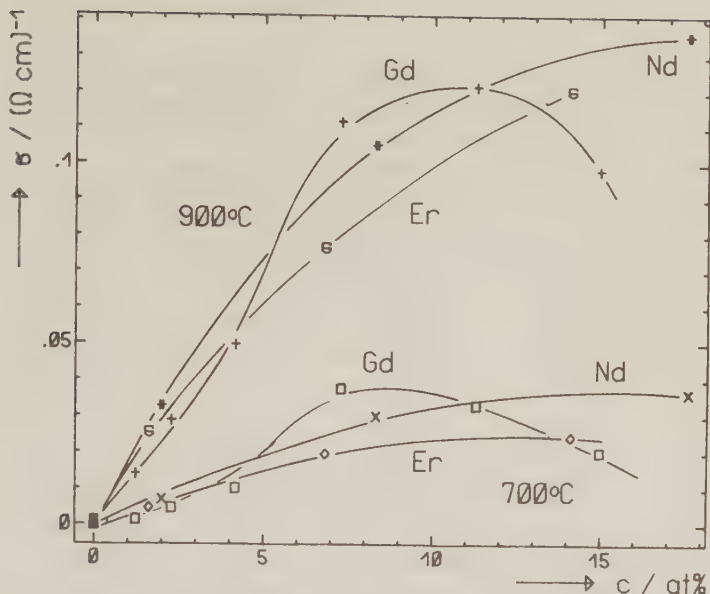


Abb. 38: Isotherme Leitfähigkeit bei 700 und 900°C in Abhängigkeit von der Gd-, Nd- und Er-Dotierungskonzentration

Eine aus einem käuflichen Oxidpulver hergestellte CeO_2 -Probe (Ventron CeO_2 p.a. 99,9%) zeigt auf Grund der Verunreinigungen eine um den Faktor 10 höhere Leitfähigkeit. Daher ist die geringe Leitfähigkeit des synthetischen undotierten CeO_2 vor allem auf einen relativ geringen Verunreinigungsgrad zurückzuführen.

Bei allen dotierten Proben wurde die Ionenleitfähigkeit erfaßt. Durch die Zugabe von ca. 1 at% $\text{GdO}_{1,5}$ wird ein Anstieg der Leitfähigkeit von ca. 2 Größenordnungen erreicht. Bei weiterer Zugabe an Dotierung steigt die Leitfähigkeit zwar weiter an, erreicht jedoch zwischen 8 und 12 at% ein Maximum und wird dann kleiner. Dieser Vorgang wird durch Abb. 38 verdeutlicht, die 2 isotherme Schnitte aus dem Arrheniusplot bei 700 und 900°C für alle untersuchten Verbindungen zeigt. Wegen der linearen Skalierung auf der Ordinate liegen die Leitfähigkeiten bei kleinen Dotierungskonzentrationen sehr nahe beieinander. Die Gd-dotierten Proben zeigen auch hier das deutliche Maximum zwischen 8 und 12 at%, während Er- und Nd-dotierte Proben erst bei größeren Konzentrationen ihre höchste Leitfähigkeit erreichen.

Tabelle 9 : Aktivierungsenergien E_i und Präexponentialfaktoren C_i der Ionenleitfähigkeit für Hoch- und Tieftemperaturbereich (E_i in eV, C_i in $K/\Omega\text{cm}$)

Probe	Hochtemperatur		Tieftemperatur	
	E_{i1}	$\log(C_{i1})$	E_{i2}	$\log(C_{i2})$
Gd1	0,887	5,04	1,53	8,08
Gd2	0,757	4,78	1,47	8,49
Gd4	0,735	4,93	0,972	5,97
Gd8	0,611	4,74	0,77	5,65
Gd12	0,701	5,17	0,686	4,959
Gd16	0,852	5,72	0,917	6,0
Nd2	0,712	4,64	1,23	7,3
Nd8	0,659	4,92	0,792	5,54
Nd16	0,722	4,30	0,797	5,72
Er2	0,789	4,86	1,387	8,0
Er8	0,732	5,08	0,942	6,25
Er16	0,799	5,57	0,937	6,3

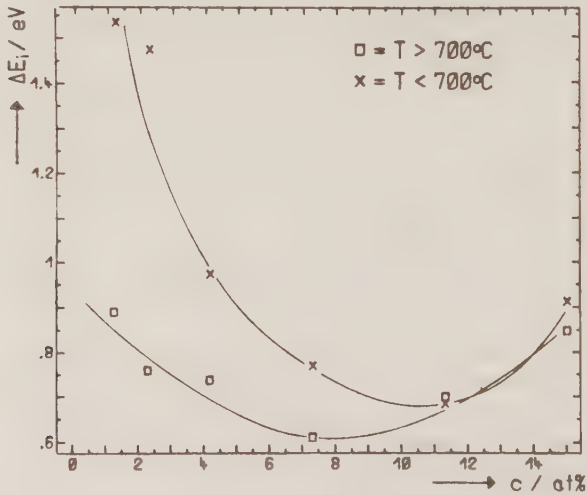


Abb. 39: Aktivierungsenergien der Ionenleitung E_i in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration bei hohen (E_{i1}) und tiefen Temperaturen (E_{i2}) Gd-dotierter Proben

Bei 900°C wird mit Nd16 und bei 700°C mit Gd8 die höchste Leitfähigkeit gemessen. Die schlechtesten Eigenschaften zeigen die Er-dotierten Proben.

In den Arrheniusplots (Abb. 37 und Anhang B) wird vor allem bei kleinen Dotierungskonzentrationen ein Knick beobachtet, der auf einen Übergang des Leitungsmechanismus hinweist. Zur Interpretation des Vorgangs wurde aus den Teilgeraden die Präexponentialfaktoren C_i und die Aktivierungsenergien Q_i für die verschiedenen Temperaturbereiche bestimmt. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tab. 9 für alle dotierten Proben aufgeführt. Für die Gd-dotierten Proben sind die ermittelten Aktivierungsenergien für die verschiedenen Temperaturbereiche gegen die Dotierungskonzentration in Abb. 39 aufgetragen.

Alle Proben zeigen bei kleinen Dotierungskonzentrationen und höheren Temperaturen vergleichsweise kleine Aktivierungsenergien. Mit zunehmender Dotierungskonzentration gleichen sich bei den Gd-Dotierungen die Aktivierungsenergien für die beiden Temperaturbereiche an und stimmen für $c \geq 12$ at% fast überein. Bei ca. 8 at% Dotierung wird bei allen Verbindungen ein Minimum der Aktivierungsenergie ermittelt, das bei den Gd-dotierten Proben den kleinsten Wert aufweist (Gd8: 0,61 und 0,77 eV). Das Minimum und das darauffolgende Ansteigen der Aktivierungsenergie bei höheren Dotierungskonzentrationen wurde in Kap. 2.3.1 mit der zunehmenden Interaktion der Defekte erklärt.

Wie in den einführenden Kapiteln beschrieben, setzt sich die Aktivierungsenergie aus der Dissoziationsenergie von Assoziaten E_a und der Aktivierungsenergie der Sauerstoffbewegung E_m zusammen. Letztere Energie, die bei vollständiger Dissoziation der Defekte (höhere Temperatur) als reine Gitterleitfähigkeit von WANG (25) und KILNER (21) mit 0,61 eV angegeben wird, wurde auch bei der Gd8-Probe bei $T > 700^\circ\text{C}$ ermittelt. Nach den theoretischen Vorstellungen von WANG (25) sollte diese Aktivierungsenergie zu kleineren Dotierungskonzentrationen einen konstanten Wert aufweisen, was aber auch mit AC-Messungen an $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Keramik bei seinen Versuchen nicht verifiziert werden konnte.

Bei reiner Gitterleitfähigkeit sollte auch bei den Er- und Nd-dotierten Proben eine Aktivierungsenergie von ca. 0,61 eV ermittelt werden. Die gemessenen Werte liegen jedoch höher (Nd8: 0,66 und Er8: 0,73 eV),

da mit den präparierten Zusammensetzungen das Minimum der Aktivierungsenergie wahrscheinlich nicht getroffen wurde. Weiterhin wurde von KILNER (11) gezeigt, daß der Übergang zwischen Assoziation/Dissoziation der Defekte von der Ähnlichkeit der Ionenradien abhängt und bei zunehmender Abweichung bei höheren Temperaturen liegt. Deshalb ist bei Er- und Nd-Dotierungen wahrscheinlich nicht der Bereich der kompletten Dissoziation gemessen worden.

Das Anwachsen von E_i bei tieferen Temperaturen ist auch auf die Bildung von Assoziaten zurückzuführen. Der von GERHARDT-ANDERSON (17) und BUTLER (27) gemessene Wert (AC-Messungen) für die Bildungsenergie der Defekte in Gd-dotiertem CeO_2 von 0,12 eV (Tab. 4) liegt bei der Gd8-Probe mit 0,16 eV ($E_a = E_{i2} - E_{i1}$) etwas höher, und muß im Zusammenhang mit dem starken Anstieg von E_i bei tieferen Temperaturen und kleineren Dotierungskonzentrationen gesehen werden. Wie Abb. 39 zeigt, erreicht E_i bei Gd einen Wert von 1,5 eV, so daß hier ein anderer Leitungsmechanismus in Betracht gezogen werden muß.

Im Gegensatz zu AC-Leitfähigkeitsmessungen, mit denen die obengenannten Autoren die Gitterleitfähigkeit ermittelten, wird hier die gesamte Probe bei der Messung erfaßt (vgl. Tab. 5). BAUERLE (73), der an $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Keramiken ebenfalls Übergänge in den Leitfähigkeiten (DC-Messungen) gefunden hat, diskutiert unter anderem Fremdphasen mit schlechter Leitfähigkeit und höheren Aktivierungsenergien. Der unterschiedliche chemische Angriff, der beim Anätzen der Keramiken beobachtet wurde (Kap. 4.2.6), ist ebenfalls ein Hinweis auf die sich ändernde Zusammensetzung der Korngrenze. Auch die Vorgänge bei der Reduktion von Nd8 wurden mit den Korngrenzen in Verbindung gebracht (Kap. 5.2.1.2). Es kann damit angenommen werden, daß die schlechte Leitfähigkeit, die bei kleinen Dotierungskonzentrationen ($c < 12 \text{ at\%}$) und tieferen Temperaturen ($T < 700^\circ\text{C}$) beobachtet wird, vor allem auf den Einfluß von Korngrenzphasen mit hohen Aktivierungsenergien zurückgeführt werden kann.

Der Unterschied zwischen hohen und tiefen Temperaturen wird auch bei den Präexponentialfaktoren beobachtet (Tab. 9), die im Wesentlichen von der Konzentration der freien Sauerstofflücken n_i abhängen (Gl. 5). Vor allem bei kleinen Dotierungskonzentrationen zeigt sich ein großer Unterschied (3 Zehnerpotenzen), der eine starke Veränderung von n_i an-

deutet. Wird der Leitfähigkeitsmechanismus bei tieferen Temperaturen vor allem durch die diskontinuierlichen Korngrenzen kontrolliert, so wird C_i vor allem durch veränderte Dotierungskonzentrationen, Fremdphasen und Verunreinigungen und der gestörten Gitterperiodizität (zusätzliche Leerstellen) beeinflusst.

Wird jedoch bei hohen Temperaturen die Leitfähigkeit durch das Korninnere bestimmt, so kann für den Präexponentialfaktor ein Wert für $\log C_i$ von 6,1 abgeschätzt werden (Anhang C), der sich bei kleinen Dotierungskonzentrationen nur wenig ändert. Wie Tab. 9 zeigt, wurde für C_{i1} zwar ein etwas kleinerer Wert ermittelt, der auch nur wenig von der Konzentration abhängt. Dieses Ergebnis unterstützt die Annahme, daß bei hohen Temperaturen vor allem die Gitterleitfähigkeit bestimmt wurde und mit Korngrenzeinflüssen vor allem bei tieferen Temperaturen und kleinen Dotierungskonzentrationen zu rechnen ist. Bei der Diskussion der von der Dotierungskonzentration abhängigen Leitfähigkeitsmaxima bei 700 und 900°C (Abb. 38) kann folglich ein Einfluß der Korngrenzen vernachlässigt werden.

Wie eingangs dieses Kapitels beschrieben, erreicht das Gd-dotierte CeO_2 im Vergleich zu Nd und Er sein Maximum der Leitfähigkeit bei den kleinsten Dotierungskonzentrationen. Das bedeutet, daß im Gegensatz zu den Nd- und Er-Dotierungen, die Leitfähigkeit erniedrigenden Einflüsse schon bei kleineren Dotierungskonzentrationen einsetzen. Angesichts der Tatsache, daß Dotierungen mit der gleichen effektiven Ladung immer zu der gleichen Sauerstoffleerstellenkonzentration führen (Gl. 6 und 7), sollte das Leitfähigkeitsmaximum auch bei der gleichen Dotierungskonzentration auftreten. Dabei ist nur die Aktivierungsenergie von den verschiedenen Dotierungselementen abhängig.

Einen Einfluß der Dotierungen auf die Maximumsleitfähigkeit kann auch bei dotierter ZrO_2 -Keramik beobachtet werden. Wie Abb. 40 zeigt, wird in Abhängigkeit vom Ionenradius ($r_{\text{Zr}^{4+}} < r_{\text{Yb}^{3+}} < r_{\text{Y}^{3+}} < r_{\text{Gd}^{3+}} < r_{\text{Nd}^{3+}}$ (Tab. 2)) das Maximum zu höheren Konzentrationen verschoben. STRICKLER (15) führt dies bei ZrO_2 auf die ebenfalls vom Ionenradius abhängige Phasengrenze monoklin/kubisch (Abb. 3) zurück. Da diese Phasenumwandlung in CeO_2 nicht

Tab. 10: Literaturvergleich der Dotierungskonzentration $c_{\max}$, bei der $\sigma_{\max}$ vorliegt, für $YO_{1,5}$ und $GdO_{1,5}$ -dotiertem CeO_2

Autor	NOWICK et al.	PASCUAL et al.	EL ADHAM HAMMOU	KUDO OBAJASHI	HOHNKE
Ref.-Nr.	22	74	68	75	23
Dotierung	$YO_{1,5}$	$YO_{1,5}$	$YO_{1,5}$	$GdO_{1,5}$	$GdO_{1,5}$
$c_{\max}/at\%$	4,5	20	15	20	12-20
Präparation	synth.	m.o.*	synth.	m.o.*	?
Meßverf.	AC	AC,DC	DC,AC	DC	?

* m.o.: mixed oxides = Präparation über gemischte Oxide

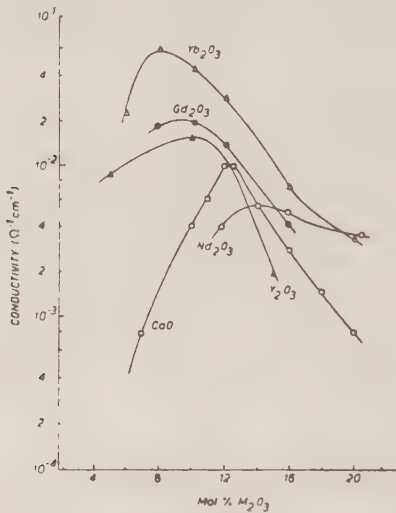


Abb. 40: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration für verschiedene dotierte ZrO_2 -Mischkristalle nach (7)

existiert, kann in ZrO_2 natürlich auch ein anderer Mechanismus in Betracht gezogen werden, der die Maxima verschiebt.

An CeO_2 wurde diese Konzentrationsabhängigkeit mit verschiedenen Dotierungselementen bisher nicht systematisch überprüft. Eine Gegenüberstellung in Tab. 10 zeigt, daß in Y- und Gd-dotiertem CeO_2 von verschiedenen Autoren keineswegs übereinstimmende Konzentrationen zur Erreichung der Maximumsleitfähigkeit gefunden wurden. Parameter wie Meßmethode, Präparationsmethode und Meßtemperatur spielen eine Rolle und erschweren den direkten Vergleich.

Die präparierten Proben unterscheiden sich ausgenommen in ihrer Zusammensetzung kaum. Da sie unter den gleichen Bedingungen untersucht wurden spielen die oben genannten Parameter keine Rolle. Das starke Abfallen der Leitfähigkeit bei den Gd-dotierten Proben ist auf den Anstieg der Aktivierungsenergie zurückzuführen. Deshalb muß beim Vergleich der Sauerstoffionenleiter berücksichtigt werden, daß bei einer konstanten Dotierungskonzentration die gemessene Leitfähigkeit von der Lage der Maximumsleitfähigkeit abhängt.

5.3 Ausblick

Für die technische Anwendung von Festelektrolyten muß die Ionenleitfähigkeit auch bei sehr kleinen Sauerstoffpartialdrücken der vorherrschende Leitfähigkeitsmechanismus sein. Nur durch Einführen von Dotierungen, die die höchsten Ionenleitfähigkeiten in CeO_2 bewirken, kann der ionische Leitungsbereich in reduzierenden Atmosphären ausgedehnt werden. Mit Gd-Dotierungen wird auf Grund der Ähnlichkeit des Ionenradius zu Ce^{4+} die kleinste Aktivierungsenergie bei tieferen Temperaturen ermittelt. CeO_2 zeigt deshalb mit dieser Dotierung die höchste erreichbare Leitfähigkeit und damit den breitesten Bereich mit vorherrschender Ionenleitung bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken. Deshalb stellen die in Tab. 8 aufgeführten Partialdrücke die für CeO_2 in reduzierenden Atmosphären erreichbaren Grenzen dar, wobei für $t_i = 0,99$ die Probe reine Ionenleitung zeigt.

Die Werte für $t_i = 0,5$ ($\sigma_i = \sigma_e$) aus Tab. 8 wurden in ein $\log p_{\text{O}_2}$ gegen $1/T$ -Diagramm eingetragen (vgl. Abb. 6 und Kap. 2.3.3) und Meßwerten für CaO-stabilisiertes ZrO_2 (CSZ) von PATTERSON (34) in Abb. 41 gegenübergestellt. Unterhalb der Kurve für CSZ zeigen beide Oxide vorwiegend elektronische Leitfähigkeit und sind für Festkörperelektrolyt-Anwendungen nicht brauchbar. Zwischen den beiden Kurven zeigt CSZ ionische Leitfähigkeit und ist damit dotiertem CeO_2 in diesem Bereich überlegen. Oberhalb der $\text{Ce}_{0,92}\text{Gd}_{0,08}\text{O}_{1,96}$ -Kurve zeigt auch dieses Material vorwiegend ionische Leitfähigkeit, die aber höher als die von stabilisiertem ZrO_2 (Abb. 42) ist. Wegen der niedrigeren Aktivierungsenergie kann dotiertes CeO_2 auch bei wesentlich tieferen Temperaturen als Festkörperelektrolyt eingesetzt werden. Auf Grund der leichteren Reduzierbarkeit ist aber ein Einsatz in Brennstoffzellen mit sehr stark reduzierenden Atmosphären ausgeschlossen.

Sauerstoffionenleiter, die noch höhere Leitfähigkeiten bei kleineren Aktivierungsenergien zeigen, sind auf Grund der erörterten Zusammenhänge von Interesse. $\text{BiO}_{1,5}$, das mit Dotierungen eine stark fehlgeordnete Fluoritphase bildet, besitzt nur ein E_m von 0,4 eV (21). Obwohl σ - $\text{BiO}_{1,5}$ die höchsten in der Fluoritphase erreichten O^{2-} -Ionenleitfähigkeiten zeigt (vgl. Abb. 42), kann wegen der noch leichteren Reduzierbarkeit des σ - $\text{BiO}_{1,5}$ kein Vorteil erreicht werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen den Schluß zu, daß auch hier die höchsten Ionenleitfähigkeiten zur besten Eigenschaft in reduzierenden Atmosphären führen.

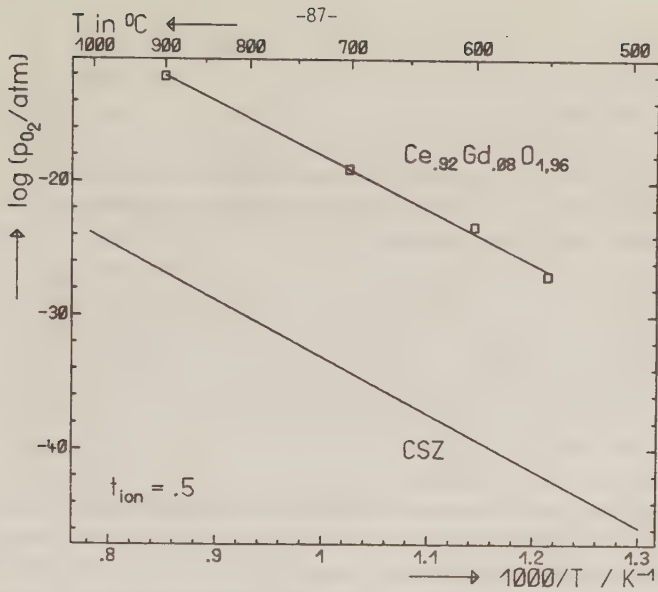


Abb. 41: Vergleich von $\text{Ce}_{0.92}\text{Gd}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ und CSZ (34) im $\log p_{O_2} / 1/T$ -Diagramm

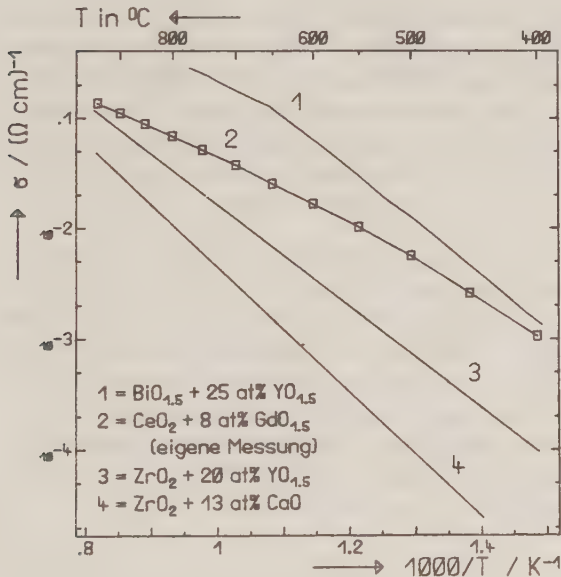


Abb. 42: Vergleich der Leitfähigkeit von dotiertem $\text{BiO}_{1.5}$, CeO_2 und ZrO_2 (Kurve 1,3,4 nach KILNER/BROOK (21))

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die von Dotierungsart und Dotierungskonzentration abhängigen Leitfähigkeiten von CeO_2 untersucht, um die Anwendbarkeit als Sauerstoffionenleiter in reduzierenden Atmosphären festzulegen.

Zur Herstellung homogener dotierter Pulver wurde ein synthetisches Präparationsverfahren gewählt. Mit einer Copräzipitation konnten 1 - 16 at% $\text{ErO}_{1,5}$, $\text{GdO}_{1,5}$ und $\text{NdO}_{1,5}$ dotierte Ceroxalate mit der chemischen Zusammensetzung $(\text{Me}_x\text{Ce}_{1-x})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ hergestellt werden. In diesem Zwischenprodukt konnte mit Röntgendiffraktometrie und TG-Untersuchungen der homogene Einbau der Dotierungen nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den reinen Dotierungsoxalaten konnten alle dotierten Oxalate schon bei $T < 400^\circ\text{C}$ vollständig in die Oxide umgewandelt werden und zeigten ohne Ausnahme reine Fluoritstruktur. Dabei bleibt die im Oxalat ermittelte Morphologie und mittlere Teilchengröße weitgehend erhalten.

Zur Herstellung von Proben für die 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessung wurden bei 500°C / 2h calcinierte Oxidpulver plastifiziert und uniaxial zu Plättchen verpreßt, die anschließend zu Stäbchen zersägt wurden. Bei Temperaturen zwischen 1450 und 1700°C wurden die Proben gesintert. Dabei zeigte sich, daß trotz der ungünstigen Formgebung Sinterdichten von ungefähr 90% erreicht werden konnten. Die dotierten Oxide zeigten gegenüber dem undotierten CeO_2 ein verringertes Kornwachstum, wobei sich mit Nd-Dotierungen eine etwas bessere Verdichtung ergab.

Mit einem MC-gesteuerten Versuchsaufbau wurde an den dotierten und undotierten CeO_2 -Proben in Abhängigkeit von der Temperatur und Sauerstoffpartialdruck die DC-Leitfähigkeit gemessen. Dabei wurde nur bei der ioni-schen Teilleitfähigkeit ein Einfluß der verschiedenen Dotierungen und Dotierungskonzentrationen beobachtet, während die elektronische Leitfähigkeit unter den reduzierenden Atmosphären bei allen dotierten Proben mit der des reinen CeO_2 übereinstimmt. Damit konnte gezeigt werden, daß sich nur durch die Erhöhung der Ionenleitfähigkeit der Einsatzbereich in reduzierenden Atmosphären ausweiten läßt.

Die Ionenleitfähigkeit in CeO_2 ist abhängig von Art und Konzentration der Dotierungen und wird bei tiefen Temperaturen und kleinen Dotierungskonzentrationen von Prozessen mit sehr hohen Aktivierungsenergien beeinflusst. Bei höheren Temperaturen dagegen zeigen die gemessenen Aktivierungsenergien und Praexponentialfaktoren der 8 at% Gd-dotierten Probe eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturwerten und besitzt damit Leitungsvorgänge, die dem Korninneren zugeordnet werden können. Mit Nd- und Er-Dotierungen, die sich im Ionenradius stärker von Ce^{4+} unterscheiden, wird das für Sauerstoffionenleiter typische Leitfähigkeitsmaximum gegenüber Gd-Dotierungen bei höheren Konzentrationen gemessen. Dies ist vor allem auf den starken Abfall der Aktivierungsenergie bei höheren Gd-Dotierungskonzentrationen zurückzuführen.

Es zeigen bei $T < 700^\circ\text{C}$ $\text{Ce}_{0,92}\text{Gd}_{0,08}\text{O}_{1,96}$ und bei $T > 700^\circ\text{C}$ $\text{Ce}_{0,84}\text{Nd}_{0,16}\text{O}_{1,92}$ die höchsten Leitfähigkeiten und damit die besten Voraussetzungen zur Anwendung in reduzierenden Atmosphären. Da die Aktivierungsenergie der Ionenleitung aus einem von dem Dotierungselement abhängigen Assoziations- und der Wanderungsenthalpie (konstant für CeO_2) besteht, ist der weiteren Erhöhung der Ionenleitfähigkeit in CeO_2 Grenzen gesetzt.

Dotiertes ZrO_2 , das für Festelektrolytanwendungen das bedeutendste Material ist, zeigt gegenüber den hier untersuchten Verbindungen eine wesentlich höhere Beständigkeit gegen reduzierende Atmosphären. Bei tieferen Temperaturen aber führt die wesentlich höhere Leitfähigkeit von dotiertem CeO_2 zu Einsatzbereichen, die mit ZrO_2 nicht erreicht werden können.

Anhang A

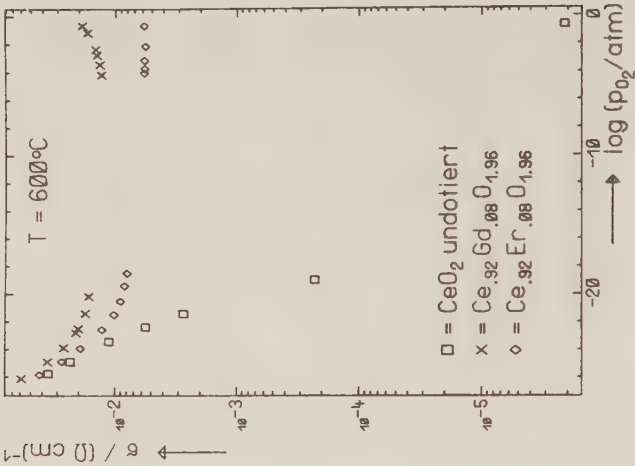


Abb. 44: El. Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für Gd8, Er8 und undotiertem CeO_2 bei 600°C

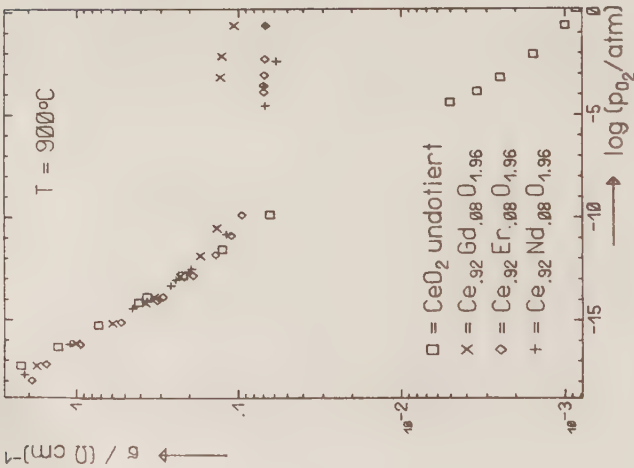


Abb. 43: El. Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für Gd8, Er8, Nd8 und undotiertem CeO_2 bei 900°C

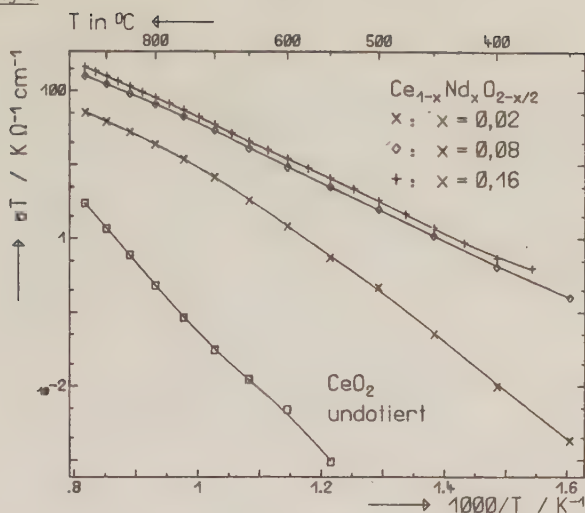


Abb. 45: Arrheniusplot der Ionenleitfähigkeit an Luft für Nd-dotierte CeO_2 -Proben zwischen 350 und 950°C

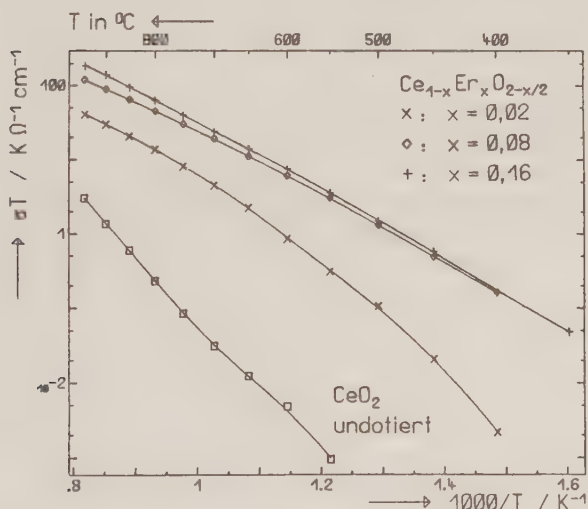


Abb. 46: Arrheniusplot der Ionenleitfähigkeit an Luft für Er-dotierte CeO_2 -Proben zwischen 350 und 950°C

Anhang C

Berechnung von C_i für 1 at% 3-wertiger Dotierung:

$$C_i = \frac{e^2 a^2 z_i^2 n_i v}{k}$$

mit

$z_i = 2$: Wertigkeit des Sauerstoffs

$v = 1 \cdot 10^{13} \text{ 1/s}$: Gittervibrationsfrequenz (13)

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$: Boltzmann-Konstante

$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$: Elementarladung

$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$: Avogadro-Konstante

$M = 172 \text{ g/mol}$: Molekulargewicht CeO_2

$\rho = 7,2 \text{ g/cm}^3$: Dichte CeO_2

$a = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$: $a = 1/2$ Gitterabstand

folgt $n_i = \frac{N \rho}{M} = 2,5 \cdot 10^{22} \text{ 1/cm}^3$

und $C_i = 1,4 \cdot 10^6 \longrightarrow \log C_i = 6,1$

Da ρ , a und M nur wenig von der Dotierungskonzentration abhängen, bleibt C_i in einem weiten Bereich annähernd konstant.

8. Literaturverzeichnis

1. WHEAT, T.A., J. Can. Ceram. Soc. 47 (1978) 7
2. STEELE, B.C.H.: Solid State Chem. 10, ed. L.E. Roberts, Butterworth London 1975, p. 117
3. DIRSTINE, R.T., GENTRY, W.O., BLUMENTHAL, R.N., HAMMETTER, W., Am. Ceram. Soc. Bull. 58 (1979) 778
4. WILHELM, R.V., EDDY, D.S., Am. Ceram. Soc. Bull. 56 (1977) 509
5. MARKIN, T.L., BONES, R.J., DELL, R.M.: Superionic Conductors, ed. G.D. Mahan, W.L. Roth, Plenum Press N.Y. 1976, p. 15
6. ETSSELL, T.H., FLENGAS, S.N., Chem. Rev. 70 (1970) 339
7. KILNER, J.A., STEELE, B.C.H.: Nonstoichiometric Oxides, ed. O.T. Sorensen, Academic Press N.Y. 1981, p. 233
8. NOWICK, A.S., PARK, D.S.: Superionic Conductors, ed. G.D. Mahan, W.L. Roth, Plenum Press N.Y. 1976, p. 395
9. FRANKLIN, A.D.: Point Defects in Solids, ed. J.H. Crawford, L.M. Slifkin, Plenum Press N.Y.-London 1972, p. 1
10. KIRK, D.L., PRATT, P.L., Proc. Brit. Ceram. Soc. 9 (1967) 215
11. KILNER, J.A., WATERS, C.D., Solid State Ionics 6 (1982) 253
12. BARR, L.W., LIDIARD, A.B.: Physical Chemistry, An Advanced Treatise Vol. 10, ed. H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, Academic Press N.Y. 1970, p. 151
13. STUBICAN, V.S., HINK, R.C., RAY, S.R., J. Am. Ceram. Soc. 39 (1978) 17
14. CARTER, R.E., ROTH, W.L.: Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems, ed. C.B. Alcock, Elsevier Amsterdam 1968, p. 125
15. STRICKLER, D.W., CARLSON, W.G., J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 286
16. MÖBIUS, H.-H., Z. Chem. 4 (1964) 81
17. GERHARDT-ANDERSON, R., NOWICK, A.S., Solid State Ionics 5 (1981) 547
18. MÖBIUS, H.-H., Z. Chem. 2 (1962) 100
19. AHRENS, L.H., Geochim. Cosmochim. Acta 2 (1952) 155
20. KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R.: Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, N.Y., 2, 1976
21. KILNER, J.A., BROOK, R.J., Solid State Ionics 6 (1982) 237
22. NOWICK, A.S., WANG, D.Y., PARK, D.S., GRIFFITH, J.: Fast Ion Transport in Solids Electrodes and Electrolytes, ed. P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, North-Holland N.Y. 1979, p. 673
23. HOHNKE, D.K., Solid State Ionics 5 (1981) 531
24. WANG, D.Y., NOWICK, A.S., Solid State Ionics 5 (1981) 551

25. WANG, D.Y., PARK, D.S., GRIFFITH, J., NOWICK, A.S., Solid State Ionics 2 (1981) 95
26. KRÖGER, F.A., VINK, H.J.: Solid State Physics Vol. 3, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press N.Y., p. 307
27. BUTLER, V., CATLOW, C.R.A., FENDER, B.E.F., Solid State Ionics 8 (1983) 109
28. BAUMARD, J.F., wird veröffentlicht in Silicates Industriels
29. BEVAN, D.J.M., KORDIS, J., J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 1509
30. WIMMER, J.M., BIDWELL, L.R.B., TALLAN, N.M., J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) 198
31. BRANSKY, I., TALLAN, N.M., J. Am. Ceram. Soc. 53 (1970) 625
32. BAKER, E.H., IOBAL, M., KNOX, B.E., J. Mat. Science 12 (1977) 305
33. TULLER, H.L., NOWICK, A.S., J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 255
34. PATTERSON, J.W., J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1033
35. Electrical Conductivity in Ceramics and Glass I + II, ed. N.M. Tallan, Marcel Dekker Inc. N.Y. 1974
36. CHANDRA, S., Superionic Solids, North-Holland 1981, Chapter 3
37. BRUIN, H.J., BADWAL, S.P.S., J. Austr. Ceram. Soc. 14 (1978) 20
38. BAUERLE, J.E., J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 2657
39. KUDO, T., OBAYASHI, H., J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 142
40. PIZZINI, S.: Fast Ion Transport in Solids, ed. W. van Gool, North-Holland Amsterdam 1972, p. 461
41. BROOK, R.J., MARKIN, T.L., ibid, p. 533
42. ISAACS, H.S., OLMER, L.J., J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 436
43. BRAUNSHTEIN, B., TANNHAUSER, D.S., RIESS, I., Solid State Ionics 3/4 (1981) 509
44. VERKERK, M.J., HAMMINK, M.W.J., J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 70
45. VERKERK, M.J., BURGGRAAF, A.J., J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 78
46. MACDONALD, J.R.: Electrode Process in Solid State Ionics, ed. H. Kleitz, J. Dupuy, D. Reidel Pub. Comp. Dortrecht 1976, p. 149
47. BRAILSFORD, A.B., HOHNKE, D.K., Solid State Ionics 11 (1983) 133
48. VERKERK, M.J., MIDDELHUIS, B.J., BURGGRAAF, A.J., Solid State Ionics 6 (1982) 159
49. IOFFE, A.I., INOZEMTSEV, M.V., LIPILIN, A.S., PERFILEV, M.V., KARPACHOV, S.V., Phys. stat. sol. (a) 30 (1975) 87

50. STRATTON, T.G., REED, D., TULLER, H.L.: Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics, ed. L.M. Levinson, The Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, Ohio 1981, p.114
51. WANG, D.Y., NOWICK, A.S.: *ibid*, p.130
52. EL ADHAM, K., HAMMOU, A., *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 20 (1983) 173
53. SEITZ, M.A., ORLOW, W.: Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics, ed. L.M. Levinson, The Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, Ohio 1981, p. 124
54. DRAGOO, A.L., DOMINGUES L.P., *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 253
55. OVERS, A., RIESS, I., *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 606
56. KIRSCHNER, H., Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, Vieweg Verlag Braunschweig 1974
57. IVERS-TIFFEE, E., persönliche Mitteilung
58. NAFZIGER, R.H., ULMER, G.C., WOREMANN, E.: Research Techniques for High Temperatures, ed. G.C. Ulmer, Springer Verlag Berlin 1971, p.9
59. Geological Survey Bulletin 1978: Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 K and 1 Bar Pressure and at High Temperatures, US Government Printing Office
60. GMELIN, Handbuch der anorganischen Chemie/Seltenerdenelemente, Verlag Chemie, Band B7, C1
61. MEISSNER, S., Diplomarbeit am Institut für Werkstoffwissenschaften III, Universität Erlangen-Nürnberg 1982
62. LINKE, W.F., Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1958
63. SUBBARAO, E.C., SUTTER, P.H., HRIZO, J., *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 443
64. BLUMENTHAL, R.N., BRUGNER, F.S., GARNIER, J.E., *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 1230
65. BRATTON, R.J., *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 213
66. RIESS, I., BRAUNSHTEIN, D., TANNHAUSER, D.S., *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981), 479
67. SCHMALZRIED, H., *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 38 (1963) 87
68. EL ADHAM, K., HAMMOU, A., *Journal de Chimie Physique* 79 (1982) 633
69. TIEN, T.Y., STADLER, H.L., GIBBONS, E.F., ZACMANIDIS, P.J., *Am. Ceram. Soc. Bull.* 54 (1975) 280
70. MICHELI, A.L., *Am. Ceram. Soc. Bull.* 63 (1984) 694
71. SINGHEISER, L., AUER, W., *Ber. der Bunsen Gesellschaft für Phys. Chem.* 1977

72. TULLER, H.L., NOWICK, A.S., J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 209
73. BAUERLE, J.E., HRIZO, J., J. Phys. Chem Solids 30 (1969) 565
74. PASCUAL, C., JURADO, J.R., ARROYO, G.F., DEL OLMO, L., MOURE, C.,
DURAN, P., Science of Ceramics 12 (1983) 729
75. KUDO, T., OBAYASHI, H., J. Electrochem. Soc. 23 (1976) 415
76. TOMANDL, G., Science of Ceramics 8 (1976) 145
77. TOMANDL, G., Computerprogramm zur Berechnung von Kristallitgrößen-
verteilungen TORVF

9. Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

	Seite
Tab. 1 : Vergleich der Kationenradien und Radienverhältnisse von Oxiden mit Fluoritstruktur	8
Tab. 2 : Ionenradien nach AHRENS (19)	10
Tab. 3 : Aktivierungsenergien E_m für Sauerstoffionenbewegung in verschiedenen Fluoritgittern nach KILNER/BROOK (21)	12
Tab. 4 : Bindungsenergien E_a der Defektpaare in CeO_2 im stark verdünnten Dotierungsbereich bei tiefen Temperaturen nach GERHARDT-ANDERSON/NOWICK (17)	12
Tab. 5 : Meßmethode und Informationsgehalt bei σ -Messungen	18
Tab. 6 : Umwandungsverhalten von reinen und dotierten Oxalaten	52
Tab. 7 : Vergleich der Soll- und Istkonzentration der Dotierungen in at%, ermittelt mit ICP-AES	59
Tab. 8 : Aus Abb. 35 bestimmte Partialdrücke, bei denen $t_i = 0,5$ ($p_{O_2}^*$) und $t_i = 0,99$ (abgeschätzt) ist, und Steigungen der Elektronenleitung bei 500, 600, 700 und 900°C	73
Tab. 9 : Aktivierungsenergien E_i und Präexponentialfaktoren C_i der Ionenleitfähigkeit für Hoch- und Tieftemperaturbereich (E_i in eV, C_i in $K/\Omega\text{ cm}$)	80
Tab.10 : Literaturvergleich der Dotierungskonzentration $c_{\max}$, bei der $\sigma_{\max}$ vorliegt, für $YO_{1,5}$ und $GdO_{1,5}$ -dotiertem CeO_2	84

	Seite
Abb. 1: Schematische T-Abhängigkeit der Ionenleitfähigkeit als Arrheniusplot	3
Abb. 2: Halbe Elementarzelle der Fluoritstruktur	5
Abb. 3: Phasendiagramm $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (13)	6
Abb. 4: Tetraederflächen der Kationen in 111-Richtung mit räumlichen Größenverhältnissen, wie sie an der unteren Existenzgrenze des Gitters anzutreffen sind ($r_k/r_a = 0,732$) nach MÖBIUS (18)	7
Abb. 5: Gitterkonstanten von ZrO_2 , CeO_2 und ThO_2 mit 10 mol% 3-wertigen Dotierungen Me_2O_3 (Darstellung nach Meßwerten in (6) und (36))	9
Abb. 6: Schematische Darstellung von $\log p_{\text{O}_2}$ gegen $1/T$ zur Trennung der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit mit einer bestimmten Überföhrungszahl t_i	16
Abb. 7: Leitfähigkeitsmessaanordnungen: a) 2-Punkt, b) 4-Punkt	19
Abb. 8: Elektrodenprozesse, Darstellung nach BROOK (41)	20
Abb. 9: Anordnung zur gemeinsamen Fällung von Nitratlösungen	26
Abb. 10: Schematische Versuchsanordnung zur Messung der el. Leitfähigkeit unter kontrollierten Atmosphären	36
Abb. 11: Probenhalterung für Leitfähigkeitsmessung	38
Abb. 12: Schaltung zur Messung der Leitfähigkeit	39
Abb. 13: Aufbau der Durchflußsonde zur p_{O_2} -Messung	43
Abb. 14: Schematischer Aufbau der Gasmischanlage	45
Abb. 15: REM-Pulveraufnahme von undotiertem Ceroxalat aus Cer(III)nitrat (Serie I) ungemahlen	49
Abb. 16: REM-Pulveraufnahme von undotiertem Ceroxalat aus Ammoniumcer(IV)nitrat (Serie II) ungemahlen	49
Abb. 17: REM-Pulveraufnahme von 8 at% Nd-Oxalat aus Ammoniumcer(IV)nitrat (Serie III) 5 h gemahlen	49
Abb. 18: Teilchengrößenverteilung von Nd8-Oxalat im Lasergranulometer: Einfluß der Mahldauer	50

	Seite
Abb. 19: Teilchengrößenverteilung von Gd-dotierten Oxalaten (6,5 h gemahlen) im Lasergranulometer: Einfluß der Dotierungskonzentration	50
Abb. 20: TG-Kurven von Ce-, Nd-, Gd- und Er-Oxalat	53
Abb. 21: TG-Kurven von Ce-, Nd16-, Gd16- und Er16-Oxalat	53
Abb. 22: Röntgenbeugungsdiagramme von Nd8 zwischen $22 \leq 2\theta \leq 62^\circ$ für Nd8, das bei 400, 500, 800 und 1150°C calciniert wurde	55
Abb. 23: Kristallitgrößenverteilung von undotiertem CeO ₂ (Serie I) bei 400, 500, 600 und 800°C berechnet aus dem 200-Reflex	56
Abb. 24: Teilchengrößenverteilung von Nd-dotierten Cer-Oxiden im Lasergranulometer: Einfluß der Dotierungskonzentration	57
Abb. 25: Teilchengrößenverteilung von 16 at% dotierten Cer-Oxiden im Lasergranulometer: Einfluß der verschiedenen Dotierungselemente	57
Abb. 26: REM-Pulveraufnahme von Nd8-Oxid, bei 500°C/1h calciniert	58
Abb. 27: Vergleich der Soll- und Istkonzentrationen in at% aus Tabelle 7	59
Abb. 28: Röntgendichte von Er-, Gd- und Nd-dotiertem Cer-Oxid in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration	63
Abb. 29: Sinterdichten in Abhängigkeit von der Sintertemperatur für Er-, Gd- und Nd-dotiertes CeO ₂ bei 2 h Haltezeit. Die Zahlen an den Meßpunkten geben die mittlere Korngröße wieder	64
Abb. 30: REM-Aufnahme von undotierter CeO ₂ -Keramik 1540°C/2h	66
Abb. 31: REM-Aufnahme von Nd2-Keramik 1540°C/2h	66
Abb. 32: REM-Aufnahme von Nd16-Keramik 1540°C/2h	66
Abb. 33: Lichtmikroskopische Aufnahme von undotiertem CeO ₂ (Serie I), $\rho \sim 97\%$, 1700°C/1h, O ₂ -Atmosphäre	67

	Seite
Abb. 34: Durch zyklischen p_{O_2} -Wechsel erreichte Widerstands- änderung bei 700°C von Nd8	71
Abb. 35: p_{O_2} -Abhängigkeit der el. Leitfähigkeit bei 500, 600, 700 und 900°C von Gd8 mit vereinfachter Bestimmung von $p_{O_2}^*(700^\circ\text{C})$, bei dem $t_i = 0,5$ ist.	73
Abb. 36: Elektrische Leitfähigkeit von dotiertem und undo- tiertem CeO_2 in Abhängigkeit vom p_{O_2} a) verschiedene Dotierungselemente bei konstanter Dotierungskonzentration und b) unterschiedlicher Dotierungskonzentration	77
Abb. 37: Arrheniusplot der Ionenleitfähigkeit an Luft für Gd-dotierte CeO_2 -Proben zwischen 400 und 950°C	78
Abb. 38: Isotherme Leitfähigkeit bei 700 und 900°C in Ab- hängigkeit von der Gd-, Nd- und Er-Dotierungskonzen- tration	79
Abb. 39: Aktivierungsenergien der Ionenleitung E_i in Abhängig- keit von der Dotierungskonzentration bei hohen (E_{i1}) und tiefen Temperaturen für Gd-dotierte Proben	80
Abb. 40: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dotierungskon- zentration für verschiedene dotierte ZrO_2 -Misch- kristalle nach (7)	84
Abb. 41: Vergleich von $Ce_{0,92}Gd_{0,08}O_{1,96}$ und CSZ (34) im $\log p_{O_2} / 1/T$ -Diagramm	87
Abb. 42: Vergleich der Leitfähigkeit von dotiertem $BiO_{1,5}$, CeO_2 und ZrO_2 (Kurve 1,3,4 nach KILNER/BROOK (21))	87
Abb. 43: El. Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoff- partialdruck für Gd8, Er8, Nd8 und undotiertem CeO_2 bei 900°C	90
Abb. 44: El. Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoff- partialdruck für Gd8, Er8 und undotiertem CeO_2 bei 600°C	90
Abb. 45: Arrheniusplot der Ionenleitfähigkeit an Luft für Nd-dotierte CeO_2 -Proben zwischen 350 und 950°C	91
Abb. 46: Arrheniusplot der Ionenleitfähigkeit an Luft für Er-dotierte CeO_2 -Proben zwischen 350 und 950°C	91

Danksagung:

Mein herzlicher Dank gilt

Herrn Prof. Dr. H.J. Oel für die Übertragung und Förderung der vorliegenden Arbeit

Herrn D. Küstner für seine Betreuung und für die Überlassung einiger Proben

Frau I. Kraus vom Siemens-Forschungszentrum München für die TG- und Lasergranulometermessungen

allen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffwissenschaften III, besonders

Frau K. Piper für Arbeiten am REM und im Fotolabor

Frau E. Engelhardt und Frau A. Schumm für Arbeiten im chemischen Labor

Herrn L. Kern und Herrn K. Sandner für verschiedene Arbeiten in der Werkstatt

Herrn H. Lachenmayr für viele praktische Hinweise

Herrn H. Hädrich und Herrn A. Zschka in der Elektronikwerkstatt

und ganz besonders meiner Frau für ihre Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei der Durchführung und Vollendung dieser Arbeit

L E B E N S L A U F

12. Januar 1954 geboren in Nürnberg als Sohn von
Karl-Heinz Ivers-Tiffée und seiner Ehefrau
Ursula, geb. Schrag
- 1960 - 1965 Volksschule in Nürnberg
- 1965 - 1974 Melanchthon-Gymnasium in Nürnberg
22. Juni 1974 Reifeprüfung
- 1974 - 1980 Studium der Werkstoffwissenschaften an der
Universität Erlangen-Nürnberg
Fachrichtung Glas und Keramik
Diplom-Ingenieur-Vorprüfung: 26. April 1977
Diplom-Ingenieur-Hauptprüfung: 15. April 1980
Thema der Diplomarbeit: "Messung der el. Leit-
fähigkeit in Abhängigkeit vom p_{O_2} an $BaTiO_3$ -Massen"
- 1980 - 1984 Doktorand und wiss. Angestellter am Institut für
Werkstoffwissenschaften III (Glas und Keramik) der
Universität Erlangen-Nürnberg
- Januar - April 1983 Studienaufenthalt am Department of Ceramics
der Universität Leeds, GB
- seit 29. August 1983 verheiratet mit Dr. Ellen Ivers-Tiffée, geb. Ravior

